Aus der Abteilung für Mikromorphologie
(Leiter: Professor Dr. med. dent. Hans Lenz)
des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

Versuche über die Haftfestigkeit verschiedener Cyanoacrylsäureester am Schmelz von Rinderzähnen

Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Friedhelm Keßler
aus Wuppertal

1974

Aus der Abteilung für Mikromorphologie
(Leiter: Professor Dr. med. dent. Hans Lenz)
des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

Versuche über die Haftfestigkeit verschiedener Cyanoacrylsäureester am Schmelz von Rinderzähnen

Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Friedhelm Keßler
aus Wuppertal

Referent: Professor Dr. med. dent. Hans Lenz

Korreferent: Professor Dr. med. dent. Jochen Viohl

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Promoviert am 25. 6. 1974

meinen Eltern gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546521_0009

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	7
2.	Schrifttum	9
2.1.	Der Gebrauch von Versiegelungsmitteln in der Zahnheilkunde	9
2.1.1.	Allgemeines über die Versiegelung	9
2.1.2.	Versiegler auf Methylmethacrylat-Basis	13
2.1.3.	Versiegler auf Polyurethan-Basis	14
2.1.4.	Versiegler auf Cyanoacrylat-Basis	16
2.2.	Cyanoacrylate in Medizin und Zahnmedizin	19
2.2.1.	Entwicklung und Anwendung der Cyanoacrylate	19
2.2.2.	Aufbau der Cyanoacrylate	21
2.2.3.	Polymerisationsablauf	22
2.2.4.	Grundprinzipien der Haftung von Klebeverbindungen	24
2.2.5.	Haftung am Gewebe	29
2.2.6.	Anätzen	30
2.2.7.	Abbau der Cyanoacrylate	33
2.2.8.	Toxizität	36
3.	Eigene Untersuchungen	38
3.1.	Material und Methode	38
3.2.	Vorversuche	43
3.2.1.	Abbindezeit	43
3.2.2.	Vorversuche zur Ermittlung der auftretenden Kräfte	45
3.2.3.	Ermittlung der günstigsten Oberflächenbeschaffenheit der Stifte	46
3.2.4.	Anätzen der Zähne	51
3.3.	Hauptversuche mit verschiedenen Cyanoacrylaten	53
3.3.1.	Trockenversuche, Reinsubstanzen	55
3.3.2.	Trockenversuche, Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol	55

3.3.3.	Trockenversuche, Zusatz von Methylmethacrylat	56
3.3.4.	Naßversuche, Reinsubstanzen	57
3.3.5.	Naßversuche, Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol	57
3.3.6.	Naßversuche, Zusatz von Methylmethacrylat	58
3.4.	Statistische Auswertung	59
3.5.	Ergebnisse der Hauptversuche	67
4.	Diskussion	71
4.1.	Versiegelung allgemein	71
4.2.	Abbindezeit	72
4.3.	Haftung	75
4.5.	Diskussion der Hauptversuche	80
5.	Zusammenfassung	87
6.	Literatur	90
7.	Anhang, Tabellen und Diagramme	99

1. Einleitung

Die Karies gehört zu den am weitest verbreiteten Krankheiten der Erde. In den mitteleuropäischen und nordamerikanischen Ländern sind bei ca. 99 % der Bevölkerung die Zähne an Karies erkrankt. Die Behandlung der Karies und ihrer Folgeerscheinungen belastet die Krankenversicherungen der Bundesrepublik jährlich mit ca. 2 Milliarden DM. Unter diesen Gesichtspunkten ist der Prophylaxe der Karies eine große Bedeutung beizumessen.

Die konventionellen Methoden der Prophylaxe - Mundhygiene und sinnvolle Ernährung - sind in unserer Kulturgesellschaft lästige und wenig attraktive Maßnahmen. Die generelle Fluoridierung des Trinkwassers als neuzeitliche Kariesprophylaxe hat eine Kariesreduktion zur Folge. Leider hat sich diese Methode trotz ihrer Vorzüge nicht allgemein durchsetzen können. Als eine relativ neue Methode ist die seit einigen Jahren bekannte Fissurenversiegelung im Gespräch, die im Zusammenwirken mit der Fluoridierung einen bisher optimalen Schutz vor Karies darstellt. Aber auch ohne zusätzliche Fluoridierung ist durch die Versiegelung eine erhebliche Kariesreduktion in den Fissuren zu erreichen. Bei der Versiegelung wird die Okklusalfläche der Molaren oder Prämolaren nach vorheriger Anätzung des Schmelzes mit einem dünnen Film aus Kunstharz überzogen.

Der Gebrauch der heute auf dem Markt angebotenen Versiegelungsmaterialien (Methylmethacrylate und Polyurethane) erscheint zu umständlich und damit zu kostspielig. Die Über-

legungen gehen dahin, schnell polymerisierende Cyanacrylsäureester - im folgenden CASE genannt - auf die Okklusalflächen zu bringen, da CASE in der Anwendung einfacher erscheinen als andere Materialien.

In der vorliegenden Arbeit wird über Entwicklung und Gebrauch von Kunstharzen zur Oberflächenversiegelung der Zähne berichtet. Im besonderen werden Versuche beschrieben, bei denen mit verschiedenen Cyanoacrylaten Metallstempel auf den Schmelz von Rinderzähnen geklebt und die Haftfestigkeiten gemessen werden. Ziel der Arbeit ist, herauszufinden,

1) welches der drei zur Verfügung stehenden CASE am stärksten am Schmelz haftet,
2) welches nach Lagerung in Wasser noch am stärksten am Schmelz haftet,
3) ob die Haftung bei der Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol erhöht wird,
4) ob die Haftung erhöht wird, wenn dem CASE Methylmethacrylat (MMA) zugesetzt wird,
5) ob die hydrolytische Spaltung von CASE durch Vorbehandlung der Schmelzfläche mit Propylenglycol unterbunden wird,
6) ob die hydrolytische Spaltung von CASE durch Zusatz von MMA verhindert wird.

2. Schrifttumsübersicht

2.1. Der Gebrauch von Versiegelungsmitteln in der Zahnheilkunde

2.1.1. Allgemeines über die Versiegelung

Schon lange ist bei Kindern und Jugendlichen die unterminierende Karies bekannt, die von tiefen, schlecht zugänglichen Fissuren der Milch- und bleibenden Molaren ausgeht. Man propagierte schon in den 20er Jahren ein Einebnen der Fissuren durch okklusale Amalgamfüllungen. Manche hielten es für sinnvoller, tiefe, enge Fissuren durch Beschleifen der Fissureneingangstrichter zu weiten, leicht zu reinigenden Fissuren zu machen. Diese Gedanken griff TAKEUCHI (65, 66) auf, der die natürlich gewachsenen Fissuren mit einem Brei aus Äthyl-Cyanoacrylat-Flüssigkeit und Polymethylmethacrylat-Pulver ausstopfte und damit - ohne den Zahn zu verletzen - die Fissuren für kariogenen Speisebrei schloß.

ROYDHOUSE (54) stellte fest, daß die Fluoridierung des Trinkwassers einen Rückgang der Karies auf den Okklusalflächen (einschließlich der Fissuren) um 12 % zur Folge hat. Auf den anderen Flächen betrug der Rückgang 60 - 70 %. Er folgerte daraus, daß wegen der Anatomie der Okklusalflächen der Schutz durch Fluor bei der Fissurenkaries ungenügend ist. Unter diesen Umständen kommt der seit etwa 10 Jahren propagierten Fissurenversiegelung große Bedeutung zu.

Die polymerisationskinetischen Eigenschaften der Cyanoacrylate - anionische Polymerisation bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser - schienen diese Substanz zum idealen Versiegelungs-

material in der Mundhöhle zu machen. Hoffnungsvolle Versuche von TAKEUCHI (65, 66) mit Äthyl-CASE und von GWINETT und BUONOCORE (24) mit Methyl-CASE zeigten, daß diese Materialien gegenüber anderen erhebliche Vorteile, aber auch Nachteile hatten. Es ist bis heute nicht gelungen, die Nachteile, das sind Instabilität bei der Lagerung und Hydrolyseanfälligkeit, zu eliminieren, so daß noch kein Versiegelungsmaterial auf CASE-Basis im Handel ist. BUONOCORE (12) konnte dagegen ein Material auf Methylmethacrylatbasis zur Marktreife entwickeln (Nuva Seal). LEE und SWARTZ (33) hatten ähnliche Erfolge mit einem Polyurethan-Material (Epoxilite 9075).

Für die Haftung der Methylmethacrylat- und Polyurethan-Versiegler ist die absolute Trockenheit der Zahnoberfläche und deren vorherige Anätzung mit starken Säuren notwendig. Bei der Anwendung von CASE als Versiegelungsmaterial kann auf die absolute Trockenheit verzichtet werden, da geringe Mengen Wasser für die Startreaktion der Polymerisation benötigt werden. Ebenso bestehen berechtigte Hoffnungen, auf die Anätzung verzichten zu können.

In Tabelle 1 sind die Zeiten für die einzelnen Arbeitsgänge aufgeführt und summiert. Die Versiegelung mit Epoxilite 9075 dauert wegen seiner Polymerisation, die auf Verdunstung eines Lösungsmittels beruht, am längsten: Bei der Behandlung von 4 Zähnen in je 4 Quadranten 30 min. Bei der Versiegelung mit Nuva Seal kann die Polymerisationszeit durch Anwendung der UV-Lampe um 1/3 verkürzt werden: 20 min. Erst bei der Versiegelung mit CASE mit einer sehr kurzen Polymerisationszeit

ergeben sich Zeiten um 12 min. Wenn ein Cyanoacrylat gefunden wird, das sehr fest am Schmelz haftet, kann vielleicht auch auf das Anätzen verzichtet werden. Der Zeitaufwand für die Versiegelung des ganzen Gebisses betrüge dann nur 6 - 7 min.

Aus diesen Gründen ist den Cyanoacrylaten der Vorzug zu geben, wenn es gelingt, die Nachteile, wie ungenügende Haltbarkeit, auszuschalten. JOOS et al. (28) konnten bereits ein Fluoralkoxyalkyl-CASE beschreiben, das eine ungewöhnlich hohe Widerstandskraft gegen Feuchtigkeit haben soll.

	Nuva Seal	Epoxilite	CASE
Säubern	15	15	15
Spülen	10	10	10
Trockenlegen	5	5	5
Ätzen	75	60	60
Spülen	15	15	15
Trockenlegen	5	5	5
Trocknen	15	10	10
Versiegeln	40	15	10
Polymerisation	100	320	50
Überschuß entfernen	5	-	-
Spülen	-	10	-
Prüfen	5	5	5
Finieren	15	-	-
Summe	320 ~5 1/2min	485 ~8 min	195 ~3 min
bei 4 Quadranten	~ 20 min	~30 min	~12 min
ohne Anätzen	-	-	~6 - 7 min

Tab. 1 Versiegeln von 2 Molaren und 2 Prämolaren in einem Quadranten. Zeitvergleich des Arbeitsaufwands. Zeitangaben in Sekunden.

Die Forderungen, die ein Versiegelungsmaterial erfüllen soll, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

1.	ohne Anätzung benutzbar
2.	vor und während der Polymerisation genügend Verarbeitungsspielraum
3.	"ideale" Viskosität, keine Seenbildung
4.	einfach applizierbar
5.	tiefes Einfließen in Fissuren und Schmelzspalten
6.	bei Körpertemperatur polymerisierend
7.	geringe Polymerisationsschrumpfung
8.	geringe thermische Kontraktion und Expansion
9.	feste Haftung für 6 - 12 Monate am Zahn
10.	nicht toxisch
11.	hydrolyseresistent
12.	vernetzt (geringe Wasseraufnahme)
13.	glatte Oberfläche
14.	abrasionsfest
15.	nicht als ganzes ablösend
16.	beständig gegen Nahrungseinflüsse
17.	keine Bißerhöhung, keine traumatische Okklusion
18.	problemlose Wiederversiegelung

Tab. 2 Forderungen an ein Versiegelungsmaterial

Bisher sind die Cyanoacrylate noch nicht so weit entwickelt, daß sie die Punkte 3, 9, 11 und 16 erfüllen. Aber die Nachteile der anderen Substanzen wiegen ebenso schwer, sie erfüllen die Punkte 1, 4, 15 und 17 nicht.

2.1.2. Versiegler auf Methylmethacrylat-Basis

Der von BUONOCORE entwickelte Versiegler besteht zu 75 Gew. % aus einem Gemisch von Bisphenol A und Glycidil-Monomer. Die Polymerisation erfolgt durch Bestrahlen mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 366 nm. Dem Versiegler wird vor Gebrauch UV-sensibler Benzoinmethyläther zugesetzt (BUONOCORE 12, 13). Zuvor ist es erforderlich, die zu versiegelnde Oberfläche des Zahnes anzuätzen. BUONOCORE empfiehlt dazu 50 %ige Phosphorsäure, die mit 7 Gew. % ZnO abgepuffert wird (8).

Nach seinen Untersuchungen erhält das Versiegelungsmaterial eine bessere Haftgrundlage am Schmelz, weil die Säurebehandlung Schmelzprismen freilegt. Er konnte nachweisen, daß im Vergleich zu unvorbehandelten Schmelzoberflächen eine verstärkte Bindung an säurevorbehandelten Oberflächen mit dem Vorhandensein von "borstenähnlichen" Fortsätzen eingetreten war (11). Er folgerte daraus, daß erst nach der Säurebehandlung der Kunststoff in die Schmelzspalten eindringen kann.

Autor	Anzahl	Zeit in Monaten	erhaltener Lack	Kariesredukt.
ROYDHOUSE (53)	130 Kinder	36	--	30 %
BUONOCORE (12)	200 Zähne	12	99 %	100 %
	54 Milchz.	12	100 %	100 %
BUONOCORE (13)	113 Zähne	24	87 %	99 %
	40 Milchz.	24	50 %	87 %
McCUNE, CVAR (42)	423 Kinder	5	94 %	--
	419 Kinder	9	90 %	--

Tab. 3 Klinische Untersuchungen mit Methylmethacrylat-Versiegelungsmaterial (nach SVEEN 63)

Eine Anätzung soll für den Schmelz völlig ungefährlich sein. Wenn die angeätzten Stellen nicht mit Versiegler überdeckt werden, remineralisiert der Schmelz innerhalb von einigen Tagen aus dem Speichel (BUONOCORE 8, LENZ und MÜHLEMANN 34). Die bisher vorliegenden Ergebnisse von klinischen Versuchen mit Bisphenol A und Glycidil-Methacrylat sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

2.1.3. Versiegler auf Polyurethan-Basis

Polyurethane, oder auch Polyisocyanate, sind Polymere mit der Gruppe $NHCOO^-$. Sie zeichnen sich durch Wasserbeständigkeit und Abriebfestigkeit aus. Der von LEE entwickelte Versiegler Epoxilite 9070, bzw. 9075 mit Na-Fluorid wird als Zweikomponentenlack zusammengerührt und auf die zuvor angeätzte Fläche gestrichen. Nach 5 min ist das Material erhärtet und der Patient darf ausspülen. Nach 15 min ist das Material völlig ausgehärtet.

Die Anätzung soll bei diesem System mit Zitronensäure erfolgen, der eine größere Reinigungswirkung bei geringerer Ätzwirkung zugeschrieben wird (UY und CHANG, zit. nach 33). Ebenso soll die Benetzbarkeit des Schmelzes nach Vorbehandlung mit Zitronensäure am größten sein. EDEN, CRAIG und PEYTON (19) geben im Gegensatz zu nicht vorbehandeltem Schmelz eine Zunahme der Haftung bei selbsthärtenden Füllungen nach Vorbehandlung mit Zitronensäure um 200 % an.

Seine hohe Abriebfestigkeit soll im Dauerversuch über 1 000 000 Bürstbewegungen mit einer Nylonbürste und Zahnpasta ausge-

halten haben (20). In einer anderen Veröffentlichung spricht LEE sogar von der doppelten Anzahl Bürstbewegungen (33). Ungewöhnlich gut ist die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Nach einem Jahr hatte die Haftung am Schmelz nur um 10 % abgenommen (31).

Diese Eigenschaften scheinen die Polyurethane zu noch besseren Versieglern zu machen, als die auf Methacrylat-Basis. Trotzdem glaubt das ADA Council on Dental Therapeutics eine Empfehlung für Polyurethane noch nicht geben zu können:

> "The Councils are of the opinion that there are no significant clinical data to show effectiveness of the polyurethane based material (Epoxilite 9070) containing the fluoride additive.....
> The inert dental sealants intended to be used to fill or seal off an anatomically deficient region of the tooth require more laboratory as well as clinical studies before they can be recommended for general clinical use...." (49)

Klinische Versuche von FRANK, SOMMERMATER et al. (21) mit Epoxilite 9070 zeigen, daß sich der Lack innerhalb von 2 Monaten gelöst hat. Sie können diesen Kunststoff ebenfalls nicht als langwirksamen Überzug zur Verhütung von Fissurenkaries empfehlen.

Ein anderes Anwendungsgebiet der Polyurethane ist ihr Gebrauch als Cavity liner. GALLIGAN et al. (22) konnten zeigen, daß Polyurethane als Haftvermittler zwischen Kavitätenwand und Füllungswerkstoff nicht nur den Spalt zwischen beiden Mate-

rialien wesentlich verkleinern, sondern auch eine erhebliche Steigerung der Haftfestigkeit des Füllungswerkstoffs am Schmelz resultiert.

2.1.4. Versiegler auf Cyanoacrylat-Basis

Nach ersten Versuchen BUONOCOREs mit Methylmethacrylat-Gemischen in den 50er Jahren, die zu keinen dauerhaften Verbindungen mit dem Schmelz führten, machten er und seine Mitarbeiter sich die Entdeckung der Cyanoacrylate zunutze. Seit 1963 führten RIPA, BUONOCORE und CUETO Untersuchungen durch, bei denen die Fissuren mit Methyl-CASE versiegelt wurden (50). Es wurde okklusal eine Kariesreduktion von 85,6 % nach 2 Jahren festgestellt. Bei 323 Kontrollzähnen, die nicht versiegelt wurden, stellte man nach 2 Jahren bei 51 % Karies fest. Nur 7,4 % der versiegelten Zähne waren in diesem Zeitraum an Karies erkrankt. Diese auf den ersten Blick erfolgreichen Behandlungen litten an einem erheblichen Unsicherheitsfaktor, der in der unerwünschten Ablösung des Lacks bestand. Besonders PARKHOUSE und WINTER konnten die günstigen Ergebnisse RIPAs et al. trotz genauester Befolgung der Arbeitsanleitungen nicht bestätigen (46). Bei ihren Versuchen haftete das Methyl-CASE maximal 7 Wochen. Die Kariszunahme lag bei den nicht versiegelten Zähnen nur gering über der der versiegelten (55,4 % zu 48,5 %). PARKHOUSE beschreibt seinen Eindruck von den Cyanoacrylat-Versieglern:

> "Findings are so dissappointing as to discourage further experiments with this material." (46)

SVEEN (63) ist der Meinung, daß das Cyanoacrylat auf unter-

schiedliche Handhabung sehr empfindlich reagiert und ein Haftungsverlust vermutlich auch durch die Lagerung des unverarbeiteten Materials und äußere Einflüsse eintreten kann. STRICKER (62) schreibt eine Lagerung bei +6 °C in Hochdruckpolyäthylenampullen vor, da sonst die Anwendbarkeitsfrist (max. 1 1/2 Jahre vom Herstellungsdatum an) verringert ist.

Autor	Anzahl	Zeit in Monaten	erhaltener Lack	Karies-reduktion
CUETO, BUONOCORE (17)	601	6 12	80,2 % 71,2 %	91,5 % 86,3 %
RIPA, BUONOCORE, CUETO (50)	323	24	--	85,6 %
RIPA, COLE (52)	85	12	32,4 %	84,3 %
PARKHOUSE, WINTER (46)	233	6	--	--

Tab. 4 Klinische Untersuchungen mit CASE-Versieglern (nach SVEEN 63)

Der Vergleich der Tabelle 4 mit Tabelle 3 zeigt deutlich, daß der Verlust des Cyanoacrylats nach 12 Monaten erheblich höher liegt, als das des Bisphenol A und Glycidil-Methacrylats. Besonders auffällig ist der Verlust von 67,6 % nach 12 Monaten bei RIPA und COLE und der totale Mißerfolg bei PARKHOUSE. Alle Versuche wurden mit Methyl-2-Cyanoacrylat durchgeführt, von dem bekannt ist, daß es nicht hydrolysebeständig ist. Versuche von TRÄNKMANN und ROLL (67) mit alpha-Cyanacrylsäurebutylester (Histoacryl N, L und Histocoll T 100 B von Braun, Melsungen) ergaben ebenfalls eine erhebliche Verminderung der Haftung nach 10 Stunden Wasserlagerung. Bei Histoacryl L

betrug die Haftung von trockengelagerten Paladonprüfkörpern an Schmelz nach 10 Stunden durchmittlich 90,7 kp/cm^2. Nach der gleichen Zeit betrug die Haftung von in Wasser gelagerten Prüfkörpern nur 4,8 kp/cm^2. Die Schmelzoberfläche war nicht angeätzt worden, sondern mit Sandpapier der Körnung 00 angerauht worden.

Zur Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit und damit der Haftungsdauer bei Cyanoacrylaten sind verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen worden (BRINKMANN 7).

1) Verwendung von CASE mit höheren Alkoholen (n-Hexyl- oder n-Octyl-Alkohol), bzw. ungesättigten Alkoholen wie z. B. Allylalkohol.
2) Zusatz von Comonomeren (z. B. Methacrylsäuremethylester) oder Verdickern (z. B. Polymethylmethacrylat) in geeigneten Konzentrationen.
3) Vorbehandlung der Zähne mit Primern (z. B. schwach basischen tertiären Aminen, Säureamiden oder Diolen, wie Propylenglycol).

Wir verstehen unter einem Primer die molekular dünne Schicht eines Haftvermittlers, die als "Grundierung" des Schmelzes anzusehen ist.

Die im folgenden durchgeführten Versuche sollen überprüfen, ob die Erwartungen, die in Cyanoacrylaten mit höherwertigen bzw. ungesättigten Alkoholen, Comonomere und Primer gesetzt werden, berechtigt sind.

2.2. Cyanoacrylate in Medizin und Zahnmedizin

2.2.1. Entwicklung und Anwendung der Cyanoacrylate

Die erste Synthese der CASE gelang ARDIS im Jahr 1949, aber erst 10 Jahre später entdeckten COOVER und Mitarbeiter die große Klebefähigkeit der Verbindung, als bei der Bestimmung des Brechungsindex ein Tropfen Cyanoacrylat die Linsen des Abbeschen Refraktometers unlösbar verklebte (zit. n. LICK 39). Diese Zufallsentdeckung führte schnell zur Weiterentwicklung der Cyanoacrylatverbindungen und zu deren Einsatz als Industriekleber. Sie werden heute bei fast allen Produktionstechniken benutzt, bei denen Klebeverbindungen verlangt werden, so u. a. in der Elektro- und Elektronik-Industrie, in der Feinmechanischen und optischen Industrie, bei der Herstellung von Haushaltsgeräten, Schmuck, Büromaschinen und im Apparatebau (56). In die Zahnheilkunde fanden die Cyanoacrylate auf zwei Wegen Eingang: einmal als Klebstoffe im zahnärztlichen Labor (Cyano 201, 202, Eastman 910, IS 12 Kleber, Mirabond) und ein anderes Mal als Gewebeklebstoffe (Histoacryl, Histocoll, Cyanodont) (CASTAGNOLA 15).

Bereits 1960 hatte man herausgefunden, daß Cyanoacrylat-Verbindungen eine ausgezeichnete Gewebeverträglichkeit aufwiesen. Es wurde seitdem versucht, chirurgische Nähte durch eine Verklebung der beiden Schnittflächen mit CASE zu ersetzen. Die Versuche waren ermutigend. Heute gehören die Cyanoacrylat-Kleber zu wichtigen Hilfsmitteln in der Thorax- und Bauchchirurgie, in der Unfallchirurgie und der Dermatologie (CONTZEN 16).

Den Einsatz in der zahnärztlichen Chirurgie macht BHASKAR deutlich (4):

1) In der Parodontologie hat sich ein Butyl-CASE-Spray bewährt, der nach der Gingivektomie aufgetragen wird. BHASKAR lobt die sofortige Hämostase, die langhaftende Wundabdeckung, den geringen Nachschmerz und die geringe Granulationsgewebebildung. Er wandte CASE auch nach der Curettage von Taschen an.
2) Zur Abdeckung von frischen Extraktionswunden eignet sich CASE sehr gut. Einen Unterschied in der Wundheilung im Gegensatz zur konventionellen Heilung konnte BHASKAR nicht feststellen.
3) Bei Ulcerationen (z. B. Aphthen) ergab die Abdeckung mit CASE eine rasche Schmerzfreiheit.
4) Das gleiche Ergebnis fand BHASKAR nach Abdeckung von Wunden bei der Biopsie.
5) Freie Schleimhautlappen ließen sich mit Cyanoacrylat gut fixieren und brachten eine wesentliche Vereinfachung der Operationstechnik bei der Mucogingivalchirurgie.
6) Als Nahtersatz bzw. Nahtunterstützung konnte er ebenfalls über gute Erfolge berichten.

BERNSTEIN (3) erwähnt die Möglichkeiten des Einsatzes von CASE in der Kieferorthopädie. Es soll benutzt werden, um Bänder oder Schlösser direkt am Zahn zu verkleben.

Welche Faktoren machen den Gebrauch von CASE in der Chirurgie so wertvoll? HEISS (27) nennt die Forderungen, die er an den "idealen" Gewebeklebstoff stellt und die Cyanoacrylate weitgehend erfüllen:

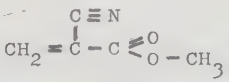
1) Große Klebkraft (Reißfestigkeit) bei guter Elastizität.
2) Schnelle Polymerisation, auch im feuchten Milieu, ohne Volumenänderung.
3) Geringe Toxizität, besser völlige Reizlosigkeit in den verschiedenen Gewebearten.
4) Rasche, innerhalb von Sekunden bis höchstens Minuten erfolgende Erhärtung.
5) Keine karzinogenen Eigenschaften.
6) Langsame Resorption während oder nach Abschluß einer ungestörten Wundheilung.
7) Gute Sterilisationsmöglichkeit.
8) Einfache Handhabung.

Die schnelle Polymerisation in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser als Initiator regten TAKEUCHI 1963 und BUONOCORE 1964/5 an, diese Substanz als Schutzlack für die Zahnoberfläche zu benutzen.

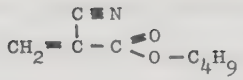
2.2.2. Aufbau der Cyanoacrylate

Cyanoacrylate sind dünnflüssige, monomere Substanzen, die sich von der Cyanacrylsäure $CH_2=C(CN)COOH$ ableiten. Nur die Ester der Cyanacrylsäure lassen sich als Klebemittel verwenden. Bei der Veresterung wird das Radikal durch eine Alkoholgruppe ersetzt.

z. B.



Cyanacrylsäure<u>methyl</u>ester



Cyanacrylsäure<u>butyl</u>ester

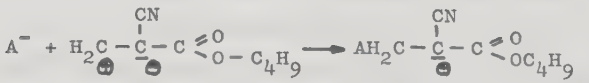
Durch Variation des Alkylrests ist eine Vielzahl von verschiedenen Estern mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten.

2.2.3. Polymerisationsablauf

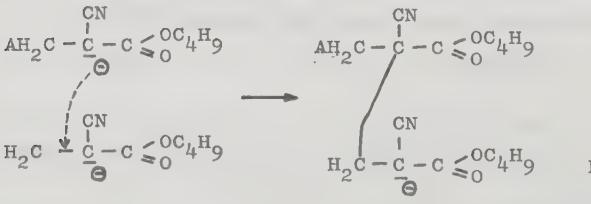
Bei der Polymerisation wird bei Anwesenheit eines Anions (A^-) die labile Doppelbindung aufgespalten und die einzelnen Moleküle lagern sich zu langen Polymerisationsketten aneinander (anionische Polymerisation). Ein Katalysator wird nicht benötigt, da geringste Mengen Wasser, Diäthyläther, Aceton, Dimethylformamid, Methanol oder Triäthylamin - d. h. Verbindungen mit freien Elektronenpaaren die Polymerisation in Gang setzen:

Mesomerie

(Mesomerie = Stllungswechsel der Elektronen)

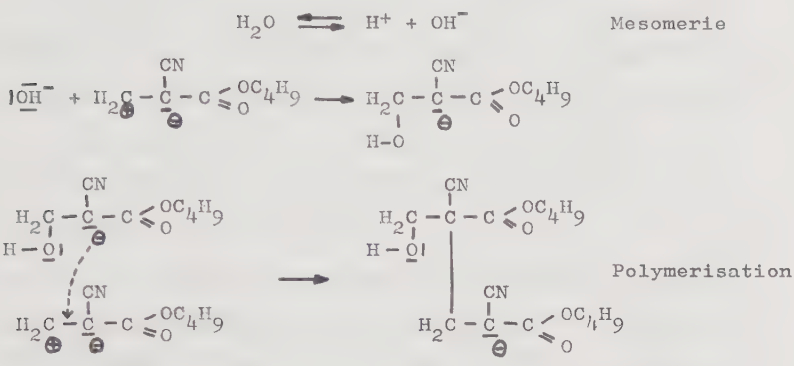


Startreaktion



Polymerisation (A-Polymeres)

Bei Wasser als Starter erhält man folgende Gleichungen:



(Nach SCHMEISSNER 57)

Die Oberfläche der zu verklebenden Teile muß frei sein von jeglichem Schmutz und Fett. Säure verzögert die Polymerisation, dagegen beschleunigen alkalische Substanzen den Polymerisationsablauf. Eine Anätzung des Schmelzes mit Phosphorsäure und anschließende unvollständige Reinigung mit Wasser kann demnach die Polymerisation verzögern. Höhere Temperatur wirkt beschleunigend, größere Schichtdicke wirkt verzögernd auf die Polymerisation. Die Abbindezeit verschiedener CASE wurde von der Herstellerfirma gemessen (Tab. 5)

Material	Chargen Nr.	Abbindezeit
Methyl-CASE	M 106/7	3 sec
" "	M 120	28 "
" "	M(3300cP)	50 "
ALLYL-CASE	CASE-P	2 "

Tab. 5 Abbindezeit verschiedener Cyanoacrylate an Nora-Testgummi (56)

2.2.4. Grundprinzipien der Haftung von Klebeverbindungen

Unter Adhäsion verstehen wir die Anziehung der Moleküle zweier verschiedener Stoffe. Im amerikanischen Sprachgebrauch bezeichnet "adhesion" die Haftung zweier verschiedener Stoffe aneinander, gleich welcher Art die Bindung ist. Solange noch nicht feststeht, welcher Art die Bindung zwischen Zahnschmelz und Cyanoacrylat ist, soll bei der Messung der Abzugskräfte der Ausdruck Haftfestigkeit vorgeschlagen werden. Mit dem Begriff Haftfestigkeit oder Haftung wird sowohl die rein mechanische Verankerung durch die borstenartigen Fortsätze des CASE im Schmelz eingeschlossen, als auch chemische Bindungen.

Wir unterscheiden folgende Bindungsarten:

1) Physikalische oder Mechanische Bindung

   Diese werden gebildet durch das Eindringen eines Materials in die Oberflächenrauhigkeiten einer anderen Substanz. Es findet eine mechanische Verzahnung statt. Bei dem sehr niedrigviskösen Cyanoacrylat findet diese Art der Bindung statt. Die Haftfestigkeit hängt von der Morphologie der Schmelzoberfläche und dem inneren mechanischen Zusammenhalt des Cyanoacrylates ab.

2) Sekundäre chemische Bindungen

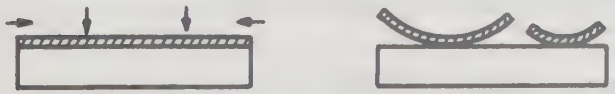
   Dazu gehören die Bindungen durch die van der Waals'schen Kräfte (Adhäsionskräfte, dipol-dipol) und die Wasserstoffbindung. Eine Adhäsion liegt vor, wenn der Abstand der Moleküle unter 0,4 nm liegt. Die van der Waals'schen Kräfte wirken in einem Abstand von 0,3 - 0,4 nm.

3) Primäre chemische Bindungen

Sie entstehen durch die chemische Reaktion eines klebenden Materials mit dem Substrat. Die Bindung kann die Stärke der interatomaren Bindung z. B. ⋗C – C⋖ erreichen. Hierzu gehören alle elektrostatischen Bindungen (z. B. Ionen-Bindung), kovalente Bindungen und Atombindungen. (nach 23, 24, 27)

Eine Adhäsion zwischen zwei Substanzen tritt ein, wenn diese molekular eng beieinander liegen. Soll die Adhäsion zwischen einem festen und einem flüssigen Stoff stattfinden, muß der flüssige die Oberfläche des festen Stoffes benetzen. In unserem Fall soll der flüssige Stoff in eine feste Phase übergehen (polymerisieren). Bei der Polymerisation ist zwangsläufig mit einer Schrumpfung zu rechnen. Die zweite Forderung für eine dauerhafte Verbindung heißt also, daß beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand die Polymerisationsschrumpfung gering ist. Bei der Polymerisation einer Lackschicht dürfen die Schrumpfungsvorgänge nicht zum Abriß der molekularen und mechanischen Bindung führen. Innere Spannungen, Risse und eine Lösung des aufgetragenen Lacks ist die Folge.

Abb. 1

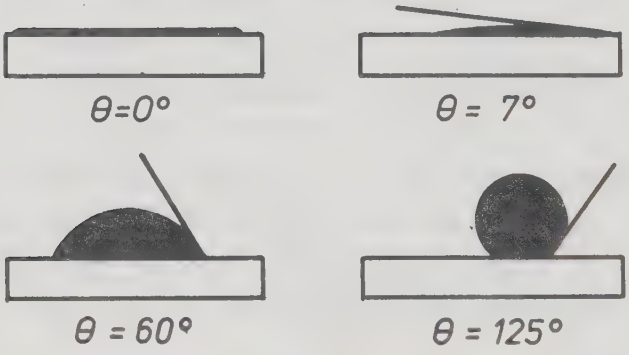


Abblättern einer Lackschicht

Je größer die Moleküle vor der Polymerisation sind, desto kleiner ist die Polymerisationsschrumpfung (REHBERG 48). Die Schrumpfung der Cyanoacrylate ist gering und führt nicht zum Abriß der mechanischen und chemischen Bindungen.

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche läßt sich berechnen über den Kontaktwinkel θ des benetzenden Stoffes. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto stärker ist die Klebewirkung. Abbildung 2 zeigt die Veränderungen des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit bei verschiedenen Oberflächen.

Abb. 2



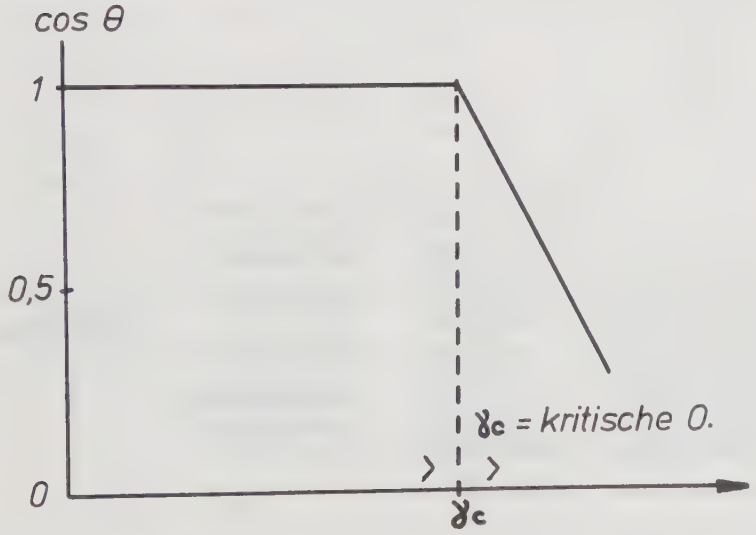
Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf verschiedenen Oberflächen

(nach BUONOCORE, 10)

Wenn der Kontaktwinkel θ verschieden von 0 ist, benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche eines Körpers nicht oder nur wenig (Abb. 2, b, c, d). Ist $\theta = 0$, benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche und breitet sich spontan in Abhängigkeit von der Viskosität und der Oberflächenspannungen der Flüssigkeit und der Oberfläche aus (Abb. 2, a).

Eine Benetzung findet statt, wenn die Oberflächenspannung des benetzenden Mittels kleiner oder gleich der kritischen Oberflächenspannung des zu benetzenden Stoffes ist.

Abb. 3



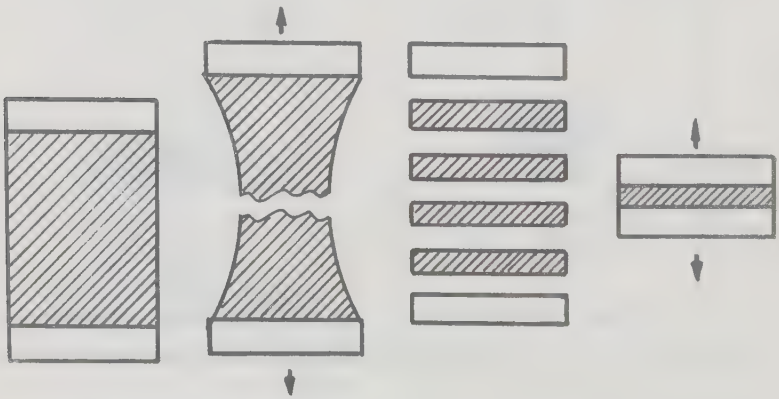
Oberflächenspannung γ in dyn/cm

(nach BAIER, 1)

Alle Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung unter γ_c breiten sich spontan auf dem zu benetzenden Stoff aus, d. h. $\theta = 0\,^{\circ}$. Alle Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung über γ_c breiten sich nicht aus, sondern bilden einen Kontaktwinkel θ, der verschieden von $0\,^{\circ}$ ist.

Bei Klebeverbindungen geben dicke Lackschichten grundsätzlich einen schwächeren Halt als dünne Klebeschichten. Bei einer dicken Schicht können Luftblasen oder Fremdkörper eingeschlossen sein. Ein Nachteil, der sich durch Zerreissen des Materials an der schwächsten Stelle bemerkbar macht. Bei einer dicken Schicht ist zu erwarten, daß die Abrißstelle im Material liegt.

Abb. 4



Haftung bei Klebeverbindungen mit unterschiedlichen Schichtdicken

(nach BUONOCORE, 10)

2.2.5. Haftung am Gewebe

LEONARD (38) überprüfte die Haftung von Klebeverbindungen bei künstlich gesetzten Wunden an der Ratte. Je höher die Homologen von n-Alkyl-Cyanoacrylat waren, desto besser benetzten sie das Gewebe, breiteten sich schneller aus und polymerisierten schneller. Niedere Homologe benetzten schlechter und polymerisierten langsamer. Die Haftung bei Wundklebungen mit höheren Homologen erwies sich als größer als die bei Benutzung von niederen Homologen. Auf Aluminium Prüfkörpern wurde der gegenteilige Effekt beobachtet - hier ergab Methyl-CASE die größte Haftung.

Klebemittel	n	Streuungsbreite	mittlere Haftung	Standardabweichung	Variab.-koeffiz.
Methyl-	15	70 - 315	167	55	0,33
Äthyl-	16	110 - 530	300	127	0,42
Propyl-	16	140 - 645	298	142	0,48
Butyl-	17	150 - 490	216	83	0,38
Amyl-	20	130 - 530	249	119	0,48
Heptyl-	14	170 - 615	336	171	0,51

Tab. 6 Haftung von mit verschiedenen Cyanoacrylaten verklebten Wundrändern bei der Ratte. Angaben in g. (nach LEONARD et. al. 38)

Bei der Klebung von Gewebe zeigen sich große Abweichungen, die darauf schließen lassen, daß die Haftung nicht nur abhängig ist von der Wahl der Alkoholgruppe, sondern von vielen gewebespezifischen Faktoren. Bei den homogenen Aluminium-Prüfkörpern waren die Abweichungen gering, der niedrige Variabilitätskoeffizient macht dies besonders deutlich.

Klebemittel	Haftfestigkeit	Standardabw.	Variab.koeff.
Methyl-CASE	170	12	0,07
Äthyl-CASE	148	13	0,09
Propyl-CASE	89	12	0,14
Butyl-CASE	67	7	0,105
Hexyl-CASE	59	4	0,068
Octyl-CASE	61	4	0,066

Tab. 7 Haftfestigkeit von Aluminium-Prüfkörpern, die mit verschiedenen Cyanoacrylaten verklebt wurden. Angaben in kp/cm^2. (nach LEONARD, 38)

2.2.6. Anätzen

GWINNETT untersuchte 1967 die Ultrastruktur der prismenfreien Schmelzabschnitte mit dem Polarisations- und Elektronenmikroskop, mit der Mikroradiographie und Röntgendiffraktionsanalysen (25). Seie Untersuchungen zeigen, daß die Kristallite im prismenfreien Schmelz paralell zueinander stehen und senkrecht zu den Retziusstreifen stehen. Die Dicke dieser Schicht gibt er mit 15 - 20 µm an.

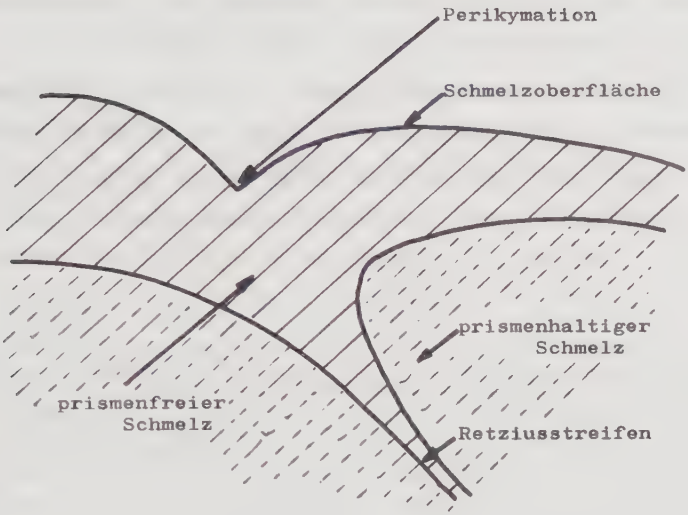


Abb. 5 Schematisierte Darstellung des prismenfreien und des prismenhaltigen Schmelzes (nach GWINNETT, 25)

Klinische Versiegelungsversuche von BUONOCORE und anderen (13) zeigten, daß an Milchzähnen der Kunstharzlack weniger gut haftete als an permanenten Zähnen. Dieses Phänomen schien durch die besondere Ultrastruktur des Milchzahnschmelzes erklärt werden zu können. Mikroskopische Untersuchungen von RIPA, GWINNETT und BUONOCORE (51) an 28 Milchzähnen und 100 bleibenden Zähnen ergaben, daß alle Milchzähne, aber nur 70 % der bleibenden Zähne eine prismenlose Schicht besaßen. Ihre durchschnittliche Dicke betrug 30 µm. Weitere Versuche bestätigten, daß bei Milchzähnen besonders viel prismenfreie Schmelzabschnitte vorhanden sind (59).

Diese Schicht wird für den geringen Halt des Cyanoacrylats an Milchzähnen verantwortlich gemacht. GWINNETT und MATSUI (26) ätzten Zähne an und versiegelten sie mit verschiedenen Kunstharzen. Die Zähne wurden anschließend geschnitten und entkalkt, so daß nur noch die aufgetragene Kunstharzschicht übrigblieb. Die Unterseite der Lackschicht wurde mikroskopisch untersucht und zeigte ein Bild mit borstenähnlichen Lackzipfeln von 10 - 25 µm Länge. Die längsten Zipfel (25 µm) waren bei den Cyanoacrylaten zu sehen. Er schließt daraus, daß bei allen Kunstharzen der mechanische Halt eine wichtige Rolle spielt und CASE wegen seiner geringen wasserartigen Viskosität das größte Eindringvermögen hat. Ähnliche Untersuchungen wurden von SHEYKHOLESLAM und BUONOCORE (59) durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei nicht angeätzten Milchzähnen keine Lackfortsätze im Mikroskop zu sehen waren. Daraus muß ein geringerer mechanischer Halt des Lacks bei Milchzähnen resultieren.

Mit Phosphorsäure kann die prismenfreie Schicht beseitigt werden. Wegen der größeren Dicke dieser Schicht bei Milchzähnen ist der Effekt des Ätzens bei ihnen weniger wirkungsvoll als bei bleibenden Zähnen. Ein größerer Verlust des Lacks nach 2 Jahren bei Milchzähnen (Tab. 3, S. 13) wird dadurch erklärt.

Für den geringeren Halt des Versiegelungsmaterials an Milchzähnen scheint aber auch deren anatomische Gestalt maßgebend zu sein. Für den Halt aller Versiegler werden ausgeprägte Fissuren als wichtig angesehen. Das Material haftet

weniger gut an Glattflächen. Bei Milchzähnen beobachten wir häufig ein weniger ausgeprägtes Oberflächenrelief als bei den bleibenden Zähnen. Die ersten bleibenden Molaren in demselben Gebiß haben bedeutend mehr und tiefere Fissuren als die Milchmolaren. Eine größere Oberfläche - durch das Anätzen noch verstärkt - liegt also bei den permanenten Molaren vor.

Wegen der anionischen Polymerisation der CASE wird die Meinung vertreten, man könne auf eine Anätzung der Schmelzoberfläche verzichten. LENZ konnte in elektronenmikroskopischen Bildern zeigen, daß eine dünne kolloidale Feuchtigkeitsschicht (Schmelzoberhäutchen) als Donator für Anionen fungieren muß und nach erfolgter Polymerisation nicht mehr sichtbar ist (36). Das Cyanoacrylat hat bei der Polymerisation das Schmelzoberhäutchen "aufgezehrt" und liegt dem Schmelz dicht auf, dabei ist es tief in alle Schmelzspalten eingedrungen.

Das Anätzen soll nach NEWESELY (44) zu einer tiefen Strukturauflösung des Schmelzes führen. Die Auflockerung des Schmelzgefüges ist dabei tiefer als das CASE eindringen kann. Außerdem wirkt die restliche, nicht entfernbare Säure noch nach einigen Wochen unter der Versiegelung als schädigendes Agens.

2.2.7. Abbau der Cyanoacrylate

Über den Abbau und Abtransport der CASE im Gewebe gibt es unterschiedliche Ansichten. HEISS (27) glaubt, daß eine

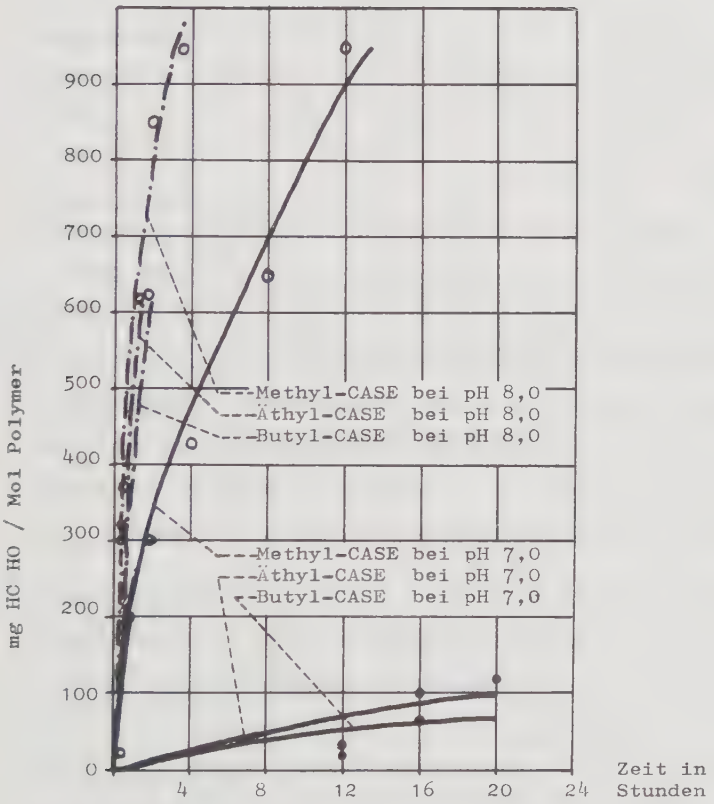
Spaltung durch Esterasen in Poly-Cyanacrylsäure und Butanol (beim Butyl-CASE) erfolgt. PURUCKER (zit. nach 27) hält eine Verseifung für möglich, wobei die Carboxylgruppe unter Abspaltung von CO_2 decarboxyliert wird. Die entstehende Polyacrylsäure ist in alkalischem Milieu löslich. LEONARD et al. wiesen nach, daß Cyanoacrylate durch hydrolytische Spaltung der Polymerkette abgebaut werden. Spaltprodukte sind Formaldehyd und ein Alkylcyanoacetat. Unter neutralen Bedingungen nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit Aufsteigen in der homologen Reihe ab. Unter alkalischen Bedingungen ist die Abbaugeschwingigkeit beträchtlich höher als im neutralen Medium, und die Abbaugeschwindigkeit der Methyl-, Äthyl- und Butylderivate sind gleich groß. (Abb. 6)

Da der Speichel gewöhnlich einen pH-Wert von 6,8 hat, aber auch im alkalischen Bereich liegen kann (bis zu pH 7,8), ist mit einem unterschiedlich schnellen Abbau von Cyanoacrylatpolymeren im Mund zu rechnen. Die Zusammenhänge zwischen vorzeitigem Verlust der Versiegelung und dem jeweiligen pH-Wert des Speichels sind noch nicht erforscht, können aber vielleicht die unterschiedlichen Ergebnisse von PARKHOUSE, BUONOCORE und RIPA klären helfen.

REYNOLDS konnte mit radioaktiv markiertem CASE nachweisen, daß in den ersten 14 Tagen 85 % über den Urin und 8 % fäkal ausgeschieden wurden. Innerhalb von 107 Tagen waren keine Reste mehr nachweisbar (57). CAMERON fand mit einem ähnlichen Versuchsaufbau bei Methyl-CASE die schnellste und bei Butyl-CASE die langsamste Ausscheidungsgeschwindig-

keit (14). Dies wird von LEONARD et al. bestätigt (37).

Abb. 6



Abbau des CASE bei unterschiedlichem pH (nach 37)

Während bei den Cyanoacrylaten, die als Gewebekleber eingesetzt werden, ein mehr oder weniger schneller Abbau erwünscht ist, soll bei den Cyanoacrylaten, die als Versiegler in der Zahnheilkunde benutzt werden, der Abbau möglichst langsam vor sich gehen. Die Substituierung der Alkylgruppen mit höheren (Hexyl-, Decyl-) Radikalen verlängert die Polymerisationsdauer, senkt aber Wärmeabgabe und Wasserlöslichkeit. Nach WOODWARD (zit. n. 39) resultiert daraus eine geringere hydrolytische Spaltung.

2.2.8. Toxizität

Den Cyanoacrylatverbindungen kommt keine hohe allgemeine Toxizität zu. Fütterungsversuche an Ratten ließen keine Nebenerscheinungen erkennen. Bei einmaliger peroraler , subcutaner und intramuskulärer Gabe wurden bis zu 2 g CASE injiziert und bis auf lokale Reizungen gut vertragen. Diese Dosierung entspricht auf das Körpergewicht des Menschen umgerechnet ca. 700 - 900 g, während bei der praktischen Anwendung maximal 1 g gebraucht wird (HEISS 27).

Im Gegensatz zur fast völlig fehlenden allgemeinen Toxizität, zeigt sich eine gewisse lokale Toxizität. Nach WOODWARD et al. (zit. n. 39) entspricht die Gewebeschädigung einer Koagulationsnekrose, die auf dem Verlust des extrazellulären Wassers bei der Polymerisation beruht. Ebenso wird die Wärmeentwicklung verantwortlich gemacht. Bei differenzierten Geweben, wie z. B. Nervengewebe, macht sich dies stärker bemerkbar als bei der Haut. Injektion und Implantation von

Methyl- und Äthylcyanoacrylat führten MATSUI und Mitarbeiter an Ratten durch (41). Es zeigte sich eine lokale Reizung mit Abgrenzung durch Granulationsgewebe. Bei Implantation ins Knochenmark zeigte sich ein leichter Leukozytenanstieg. Eine Koagulationsnekrose konnte er im Gegensatz zu WOODWARD nicht nachweisen.

Bei der Anwendung von CASE als Versiegelungsmaterial der Zahnoberfläche kommt der Toxizität nur geringe Bedeutung zu. Bei Versuchen konnte MATSUI nachweisen, daß die dem Zahn anliegende Mucosa im Versuchszeitraum von einem Jahr reaktionslos geblieben war (41).

Im allgemeinen kann man bei den höheren Homologen eine geringere Toxizität feststellen als bei Methyl-CASE. Mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette wird die Anzahl der möglicherweise toxisch wirkenden Cyanogruppen in einer gegebenen Klebstoffmenge abnehmen (27).

3. Eigene Untersuchungen. Haftfestigkeit von CASE am Schmelz von Rinderzähnen

3.1. Material und Methode

Der Gebrauch von Cyanoacrylaten mit Zusätzen und Vorbehandlungen, deren Unschädlichkeit noch nicht bekannt ist, macht in vitro Versuche notwendig. Die Stärke der Verbindung des Cyanoacrylats mit dem Schmelz kann nicht direkt bestimmt werden, vielmehr ist dazu der Umweg über die Verklebung mit einem Stift notwendig. Zwangsläufig werden dadurch die wahren Kräfte ungenau bestimmt, denn bei Abriß des Stifts kann sich die Klebeverbindung zwischen CASE und Schmelz, im Klebstoff selber, oder zwischen CASE und Stift lösen.

Die gefundenen Werte sollen deshalb keine Schlußfolgerungen auf absolute Haftungskräfte zulassen, sondern sie sollen Vergleichswerte sein, die angeben, welches Material die größte Haftung unter gleichen Bedingungen und gleichen Fehlermöglichkeiten hat.

Um ein möglichst homogenes Zahnmaterial zu haben, wurden keine extrahierten menschlichen Zähne genommen, sondern die beiden mittleren Inzisivi von frisch geschlachteten Rindern. PANTKE et al. zeigten, daß der Schmelzaufbau bei Rindern und Rehen dem des Menschen ähnelt (45). Die Dicke der labialen Schmelzschicht ist geringer als die des Menschen, etwa 0,7 - 1 mm. Die an Rinderzähnen gefundenen Werte lassen sich in etwa auf menschliche Zähne übertragen.

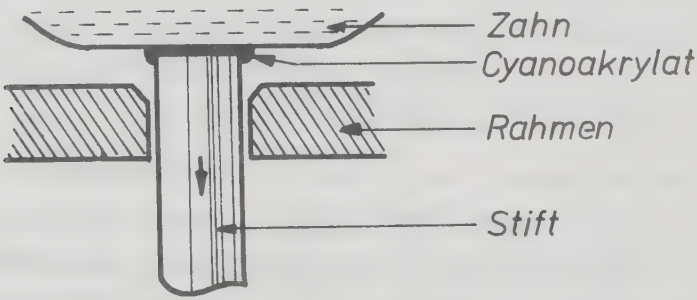
Die Zähne werden unterhalb der Krone von der Wurzel getrennt und die Pulpa entfernt. Mit einer Karborundumscheibe wird auf der Labialfläche ein Gebiet von ca. 7 mal 7 mm plan geschliffen, anschließend mit Bimsstein und Schlämmkreide auf Hochglanz poliert. Beim Beschleifen des Zahnes darf die Schmelzschicht nicht durchbrochen werden. Zähne, bei denen das Dentin gelblich durchschimmert, werden aussortiert. Die Zähne lagern bis zur weiteren Verwendung in Wasser.

Es mußte ein Gerät entwickelt werden, welches auf die einfachste Art und Weise ein genau senkrechtes Einwirken der Abzugskräfte gestattete. Die von BOWEN (5), LEE (30) und SWARTZ (64) benutzten Metallzylinder erscheinen in der Herstellung zu kompliziert und teuer, außerdem soll der Arbeitsaufwand möglichst niedrig gehalten werden. Bei den Metallzylindern wäre eine Einbettung des Zahnes in Gips oder Kunststoff erforderlich gewesen.

Da das Material nur in dünner Schicht polymerisiert, ist es nicht möglich, einen Stahlstift einzupolymerisieren, mit dem das gesamte polymerisierte Cyanoacrylat abgezogen werden kann. (Vergleiche 35, 61). Bei unseren Versuchen muß ein Stift direkt mit CASE auf den Zahn geklebt werden. Auf jeden beschliffenen Zahn wird ein Stahlstift von 70 mm Länge und 6 mm Durchmesser aufgeklebt, dessen Stirnflächen senkrecht zur Längsachse sind. Die extrem dünne CASE-Schicht zwischen Zahn und Stahlstift gewährleistet schnelle Polymerisation und einen senkrecht stehenden Stift

auf der beschliffenen Schmelzfläche. Der Durchmesser des Stiftes muß etwas kleiner sein als die beschliffene Schmelzfläche, damit der Zahn beim Abzug mit dieser Fläche auf dem Halterahmen zu liegen kommt und so ein senkrechter Abzug gewährleistet ist. Abbildung 7 zeigt das Prinzip der Verklebung und des Abzugs. Bei der Verklebung legt sich der CASE-Überschuß kragenförmig um den Stift. Damit dadurch der Abzugsversuch nicht zu stark verfälscht wird, entgraten wir das Bohrloch im Halterahmen auf der dem Zahn zugekehrten Seite im Winkel von 45 ° in der Breite von 1 mm. Damit ist gesichert, daß beim Abzug der Zahn und nicht der CASE-Wulst auf dem Halterahmen liegt.

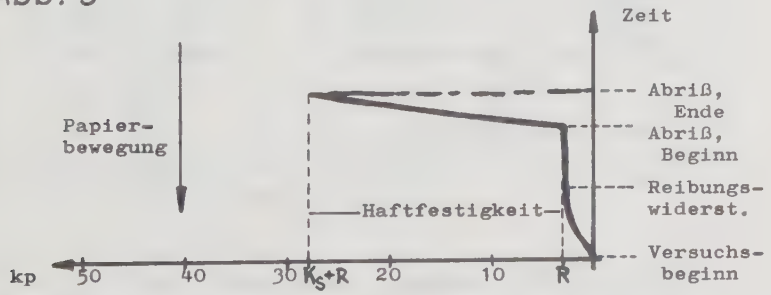
Abb. 7



Schemat. Darstellung der Verklebung und des Abzugs

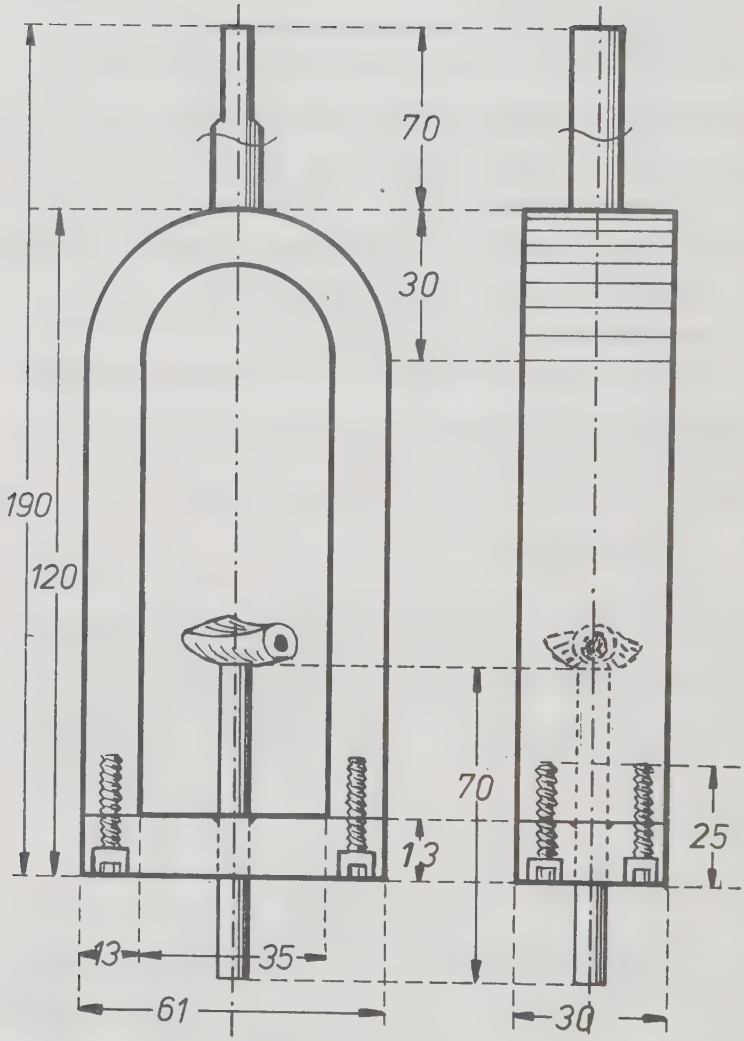
Der Halterahmen ist in Anlehnung an ROYDHOUSE (54) und EDEN (19) nachgebaut worden. Abbildung 8 zeigt Vorder- und Seitenansicht mit eingesetztem Stahlstift. Die Bohrung in der Bodenplatte ist wie die Stahlstifte poliert und auf 1/100 mm Paßgenauigkeit gearbeitet. Der Stift kann in dieser Bohrung senkrecht nach oben und unten bewegt werden. Der Reibungswiderstand beträgt dabei 0,5 bis maximal 6,5 kp und ist abhängig von der Verschmutzung des Stiftes. Mit fortschreitender Versuchsdauer und wiederholter Benutzung derselben Stifte stieg der Reibungswiderstand an. Dabei kann der Reibungswiderstand des Stiftes direkt auf der Schreibtafel der Universalprüfmaschine (Instron, Typ TT - BM) aufgezeichnet werden. Abbildung 9 zeigt eine typische Abrißkurve mit vorhergehender Messung des Reibungswiderstands. Bei der Abwärtsbewegung wird mit einer bestimmten Kraft der Stift durch das Bohrloch gezogen, bis zum Aufsetzen des Zahnes auf dem Rahmen kann die Reibung gemessen werden.

Abb. 9



Abrißkurve beim Instron-Gerät, Bestimmung von Reibung und Haftfestigkeit

Abb. 8



Versuchsapparatur von vorn und seitlich

3.2. Vorversuche

3.2.1. Abbindezeit

Die in Wasser gelagerten Zähne werden mit Bimssteinbrei und einer Bürste gereinigt, abgespült und mit einem Luftbläser getrocknet. Ein Schmelzbereich wird für 30 sec mit 50 %iger Phosphorsäure angeätzt und mit Wasser abgespült. Die anschließende Trocknung erfolgt wieder mit dem Luftbläser. Auf den angeätzten Schmelzbereich wird dann mit einem feinen Haarpinsel eine geringe Menge CASE aufgetragen und mit der Stoppuhr die Zeit gemessen, die verstreicht, bis die Cyanoacrylatschicht bis zur Oberfläche polymerisiert. Kriterium für den abgebundenen Zustand soll eine matt erscheinende, nicht mehr lichtbrechende Oberfläche sein und die Unmöglichkeit, mit der Sonde die Lackschicht zu durchdringen.

Zahn Nr.	Material	Oberflächenbehandlung	Abbindezeit
1	M1	H_3PO_4	über 3 min
2	M1	Propylenglyc.	"
3	M1	H_3PO_4 + Propyl.	"
4	M3	H_3PO_4	über 2 min
5	A	H_3PO_4	"

Tab. 9 Vorversuche zur Abbindezeit

Alle Cyanoacrylate hatten eine längere Abbindezeit als der günstige Wert von 30 sec. Diese Versuche wurden abgebrochen.

Die Bodenplatte des Halterahmens ist auswechselbar und gestattet die Verwendung von Platten mit anderen Bohrungsdurchmessern. Sowohl der Aufhängezapfen der Halterung, als auch der Stahlstift mit dem angeklebten Zahn werden in die Haltebacken der Universalprüfmaschine eingespannt. Die obere Haltebacke hängt mit dem Rahmen dabei an einer kardanischen Aufhängung.

Für die Versuche stehen uns 3 Methyl-Cyanoacrylate und 1 Allyl-Cyanoacrylat zur Verfügung (Schering AG, Berlin). Die Methyl-CASE unterscheiden sich nur durch einen unterschiedlichen Stabilisator, bzw. durch eine andere Viskosität. Sie werden im folgenden mit M1, M2, M3 und A bezeichnet. Für die Vorversuche wird Methyl-CASE verwandt, das fabrikseitig auf 3300 Centipoise (cP) verdickt ist. Die Viskosität der Unverdickten Cyanoacrylate ist ca. 0 - 20 Centipoise.

Bezeichn.	Material	Chargennr.
M1	Methyl-CASE	M 68
M2	Methyl-CASE	Fr 1387
M3	Methyl-CASE	M 3300 cP
A	Allyl-CASE	CASE-P

Tabelle 8 Benutzte Cyanoacrylate

3.2.2. Vorversuche zur Ermittlung der auftretenden Kräfte

Da nicht bekannt ist, welche Abzugskräfte beim Zerreißen der Klebeverbindungen auftreten, sind Vorversuche durchgeführt worden. Die Ergebnisse dienen dazu, die Universalprüfmaschine mit der geeigneten Meßdose zu versehen, ferner um eine geeignete Papiervorlaufgeschwindigkeit der Meßeinrichtung und die Traversengeschwindigkeit zu wählen.

Acht willkürlich ausgewählte Rinderzähne, deren Vorbehandlung wie unter 3.1. beschrieben wurde, werden für 30 sec mit 50 %iger Phosphorsäure vorbehandelt, abgespült und getrocknet.

Die Metallstifte waren auf den Stirnseiten von der Herstellerfirma elektrolytisch erodiert worden. Die mit dem CASE in Verbindung stehende Metalloberfläche sollte größer sein als die Schmelzoberfläche. Dies kann bei vorgegebenem Durchmesser von 6 mm nur durch eine Aufrauhung der Oberflächenstruktur erreicht werden. Der gleiche Effekt, der mit Phosphorsäure am Schmelz zu erwarten ist, soll mit Hilfe der Erodierung am Metall stattfinden. Die erodierten Stirnseiten der Stifte werden mit Seife und Bürste gereinigt und entfettet. Dann wird 1 Tropfen CASE auf den Stift aufgebracht und der Zahn aufgedrückt. Beide verklebten Teile werden ca. 10 sec mit Fingerdruck zusammengehalten und nach einer Stunde in der Prüfmaschine zerrissen.

Bei der zweiten Serie zur Bestimmung der Abbindezeit werden die Zähne in der gleichen Weise vorbehandelt. Nach dem Auftragen des Lacks wird die Oberfläche angehaucht, um das feuchte Milieu der Mundhöhle nachzuahmen. Die Abbindezeit ist wesentlich kürzer als bei den vorherigen Versuchen. Die Oberfläche nimmt eine matte, rauh erscheinende Gestalt an. Alle getesteten CASE und deren Mischungen mit Methylmethacrylat ergeben befriedigende Abbindezeiten. Die kürzeste beträgt ungefähr 30 sec, die längste ca. 1 min.

n	Material	Abbindezeit in sec	im Mittel sec
5	M1	48	
4	M1 + 10 % MMA	46,2	50
4	M1 + 20 % MMA	53,7	
5	M2	41,8	
5	M2 + 10 % MMA	33	40
5	M2 + 20 % MMA	39	
5	A	61	
5	A + 10 % MMA	61,6	60
5	A + 20 % MMA	59	

Tabelle 10 Abbindezeiten verschiedener Cyanoacrylate und deren Mischungen mit Methylmethacrylat (MMA).

handelt. Die Versuche unterscheiden sich nur in der Art der Vorbehandlung der Metallstifte.

Für alle Versuche wurden die Zähne in Dezimalgruppen eingeteilt und numeriert (z. B. Serie 70, Verklebung mit A, 7 Zähne verklebt, numeriert 71 72 73 74 75 76 77) Die Reihenfolge der Gruppennummer (z. B. 10, 20, 30) gibt Aufschluß über die Reihenfolge der Verklebung, nicht aber über die Reihenfolge beim Abzugsversuch.

1. Metallstifte mit erodierter Oberfläche werden mit Wasser, Seife und Bürste gereinigt, abgespült und getrocknet. Anschließend werden die Stirnflächen 10 min mit Chrom-Schwefelsäure angeätzt, abgespült und getrocknet. Dann wird mit 85 %iger Salpetersäure für 10 min geätzt, abgespült und getrocknet. Die beiden Fügeteile werden wie in 3.2.2. beschrieben mit CASE verklebt und nach einer Stunde in der Universalprüfmaschine auseinandergezogen.

Zahn Nr.	gemessene Kraft K_s (kp)	Haftfestigk. F (kp/cm^2)	Abriß
11	17,5	61,95	imCASE
12	27,6	97,7	im CASE
13	--	--	abgefallen
14	11,0	38,94	am Metall
15	36,2	128,14	im CASE

Tab. 11 Messung der Haftfestigkeit am Stift mit erodierter Oberfläche, geätzt mit Chrom-Schwefels. und Salpetersäure.

Die Fläche eines Kreises berechnet sich aus der Formel:

$$A = \pi \cdot r^2$$

Der Durchmesser des Stiftes beträgt 6 mm. Wenn wir die Fläch des überquellenden Klebstoffs (Abb. 7) unberücksichtigt lassen, ergibt sich für die verklebte Fläche des Stifts:

$$A = \pi \cdot 3^2$$
$$= 3,141 \cdot 9$$
$$= 28,25 \text{ mm}^2$$

Alle gemessenen Kräfte K_s beziehen sich auf diese Fläche $A = 28,25 \text{ mm}^2$.

Für die Haftfestigkeit F in kp/cm^2 gilt dann:

$$F = K_s / A$$
$$F = K_s / 0,2825 \qquad (kp/cm^2)$$

Die Abzugskräfte lagen zwischen 14 kp und 59 kp mit einer Häufung um 30 kp. Das entspricht Haftfestigkeiten von 49,5 bis 208,2 kp/cm^2 mit einer Häufung um 100 kp/cm^2.

Alle Verklebungen lösten sich zwischen CASE und Metall. Gesucht wird die Oberflächenbehandlung des Metallstifts, bei der das CASE besser oder gleich stark am Metall wie am Schmelz haftet.

3.2.3. Ermittlung der günstigsten Oberflächenbeschaffenheit der Stifte

Alle Versuche dieser Serie werden mit Allyl-CASE (A) durchgeführt. Die Zähne werden wie bereits beschrieben vorbe-

Daraufhin werden die geätzten Flächen auf Tesafilm gereinigt, um alle Unsauberheiten an der Metallfläche zu entfernen. Beim Andrücken des Stiftes auf Tesafilm werden durch den Kontakt mit dem Klebstoff kleine, bei der Anätzung gelöste Metallpartikel entfernt, die eine Klebeverbindung mit CASE geschwächt hätten. Das Reinigen wurde so lange wiederholt, bis der Tesafilm keine sichtbaren Verunreinigungen mehr aufwies. Zahn und Metallstift werden dann verklebt und nach einer Stunde auseinandergezogen.

Zahn Nr.	gemessene Kraft K_s (kp)	Haftfestigkeit F (kp/cm^2)	Abriß
31	29,3	103,72	im CASE
32	19,7	69,73	"
33	--	--	abgefallen
34	26,1	92,39	im CASE
35	15,5	54,87	"

Tab. 13 Messung der Haftfestigkeit am Stift mit polierter Oberfläche, geätzt mit Salpetersäure, mit Tesafilm gereinigt.

$\bar{x}$ = 80,18 kp/cm^2 s = $\pm$ 22,01 kp/cm^2 V = 0,27

4. Metallstempel mit polierter Oberfläche werden gereinigt, getrocknet und 10 min mit Chrom-Schwefelsäure geätzt, danach abgespült, getrocknet und auf Tesafilm gesäubert. (Siehe Tab. 14, S. 50)

Wegen der kleinen Versuchszahl wird die Standardabweichung nach der Formel

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$ berechnet (55)

wobei für x die Einzelwerte F, für $\bar{x}$ der Mittelwert und für n die Versuchszahl einzusetzen ist. Zusätzlich wird der Variabilitätskoeffizient V berechnet.

$$\bar{x} = \frac{x}{n} = 81{,}68 \quad kp/cm^2$$

$$s = \pm 39{,}29 \quad kp/cm^2$$

$$V = \frac{s}{\bar{x}} = 0{,}48$$

2. Metallstempel mit erodierter Oberfläche wurden mit Wasser, Seife und Bürste gereinigt, entfettet, getrocknet und für 10 min mit Chrom-Schwefelsäure geätzt. Dann wurden sie abgespült und getrocknet. Die Anätzung mit 85 %iger Salpetersäure entfiel hier.

Zahn Nr.	gemessene Kraft K_s (kp)	Haftfestigk. F (kp/cm^2)	Abriß
21	--	--	verklemmt
22	17,0	60,18	im CASE
23	--	--	abgefallen
24	32,0	113,27	am Metall
25	18,0	63,72	am Metall

Tab. 12 Messung der Haftfestigkeit am Stift mit erodierter Oberfläche, geätzt mit Chrom-Schwefelsäure.

Als verbindlicher Wert kann nur der von Nr. 22 angesehen werden. Eine Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung ist nicht möglich.

3. Metallstempel mit polierter Oberfläche werden gereinigt und entfettet, dann getrocknet und für 10 min mit 85 %iger Salpetersäure geätzt, abgespült und getrocknet.

3.2.4. Anätzen der Zähne

Trotz der von BUONOCORE und anderen bewiesenen besseren Haftung der Materialien nach dem Ätzen, ist zu untersuchen, ob im Falle der Cyanoacrylate wegen deren besonderer Polymerisation gegebenenfalls auf eine Anätzung verzichtet werden kann. MÖBK und LENZ (2) stellten in klinischen Versuchen teils eine gute und lang dauernde Haftung über mehrere Monate fest, teils aber auch einen Verlust der Haftung nach bereits 14 Tagen.

Orientierende Versuche mit nicht angeätzten Rinderzähnen sollen zeigen, inwieweit für die weiteren Versuche eine Anätzung erforderlich ist und ob ähnliche Haftfestigkeiten wie bei angeätzter Schmelzoberfläche erzielt werden können.

Die Zähne werden nur mechanisch gereinigt, die Stirnflächen der Metallstempel wie auf Seite 50 beschrieben behandelt. Die Verklebung erfolgte mit M2 (Methyl-CASE).

Zahn Nr.	gemessene Kraft K_s (kp)	Haftfestigkeit F (kp/cm²)	Abriß
101	1,6	5,67	am Schmelz
102	3,6	12,75	"
103	--	--	abgefallen
104	1,6	2,12	am Schmelz
105	--	--	abgefallen
106	--	--	"
107	1,2	4,25	am Schmelz
108	1,0	3,54	"

Tab. 15 Haftfestigkeitsmessung an nicht angeätzten Zähnen

Zahn Nr.	gemessene Kraft K_s (kp)	Haftfestigkeit F (kp/cm²)	Abriß
41	19,7	69,73	im CASE
42	12,7	44,96	"
43	22,5	79,65	"
44	19,2	67,96	"
45	--	--	abgefallen

Tab. 14 Messung der Haftfestigkeit am Stift mit polierter Oberfläche, geätzt mit Chrom-Schwefelsäure, gereinigt mit Tesafilm.

$\bar{x}$ = 65,58 kp/cm² s = ∓ 14,61 kp/cm² V = 0,22

Der Vergleich der in den Tabellen 11 bis 14 stehenden Werte zeigt bei der Serie 10 den höchsten Mittelwert. Das CASE war in sich gerissen und haftete etwa gleich stark an Metall und Schmelz. Eine stärkere Haftung an Metall als an Schmelz konnte nicht erreicht werden. Aus Abbildung 10 (Anhang) ist zu ersehen, daß die Oberflächenbehandlung bei der Serie 10 die effektivste zu sein scheint.

Die benutzten Metallstifte wurden der Herstellerfirma zurückgeschickt und dort erneut plan geschliffen. Auf eine Erodierung konnte verzichtet werden, allerdings hielten wir eine mit Schleifpapier angerauhte Oberfläche für sinnvoller als eine polierte. Die nachgearbeiteten Stifte wurden für alle weiteren Versuche wie folgt behandelt:

Stäbe mit angeschliffener Stirnfläche
gereinigt mit Seife, Wasser u. Bürste, getrocknet,
10 min Chrom-Schwefelsäure, abgespült, getrocknet,
10 min 85 %ige Salpetersäure, abgespült, getrocknet,
auf Tesafilm gereinigt.

3.3. Hauptversuche mit verschiedenen Cyanoacrylaten

Nachdem in Vorversuchen die günstigste Oberflächenbehandlung der Metallstifte gefunden wurde und es notwendig erschien, die Schmelzoberfläche anzuätzen, sollen Haftversuche mit folgenden Cyanoacrylaten durchgeführt werden:

Serie	verklebt n	gemessen n	Substanz
Trockenversuche (Abriß nach 24 Stunden Lagerung)			
Reinsubstanzen			Reinsubstanzen
260	10	9	M1 Methyl-CASE
60/90	12	12	M2 "
80	6	5	M3 " (3300 cP)
70	7	6	A Allyl-CASE
Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol (P)			
270	5	5	M1 + P
290	5	5	M2 + P
230	5	4	A + P
Zusatz von Methylmethacrylat (MMA)			
280	5	5	M1 + 10 % MMA
310	-	-	M1 + 20 % MMA
320	-	-	M2 + 10 % MMA
300	-	-	M2 + 20 % MMA
240	5	5	A + 10 % MMA
250	5	2	A + 20 % MMA
Naßversuche (Abriß nach 5 Wochen Wasserlagerung)			
Reinsubstanzen			
200	10	8	M1
160	10	10	M2
120	10	10	A

Tab. 16 Durchgeführte Haftfestigkeitsversuche

Von den 8 verklebten Prüfkörpern lösen sich vor dem Einspannen in das Gerät 3 Stück. Bei den restlichen 5 liegen die Kräfte, die zum Abzug nötig sind, beträchtlich unter den vorher gefundenen Werten. Der durchschnittliche Wert liegt bei K_g = 1,6 kp, bzw. F = 5,67 kp/cm^2.

Diese Werte zeigen deutlich, daß eine Verklebung mit nicht angeätzten Zähnen wenig sinnvoll ist. Bei allen weiteren Versuchen werden die Zähne mit 50 %iger Phosphorsäure angeätzt.

jedem Stift verschieden ist, vor dem Abriß gemessen und vom gemessenen Gesamtwert abgezogen. Aufgenommen in die Tabellen wird der Differenzbetrag, der der tatsächlichen Abrißkraft entspricht.

Zusammenfassende Tabellen folgen auf den nächsten Seiten, die Tabellen mit den Einzelmessungen sind im Anhang zu finden (Tab. 25 - 44).

3.3.1. Trockenversuche, Reinsubstanzen

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	s (kp/cm^2)	V
9	M1	57,66	$\pm$ 29,77	0,52
12	M2	101,42	$\pm$ 53,27	0,53
6	A	115,46	$\pm$ 66,57	0,58
5	M3	123,70	$\pm$ 55,56	0,45

Tab. 17 Mittelwerte, Standardabweichung und Variabilitätskoeffizienten. Einzelmessungen siehe Tab, 25 - 28.

3.3.2. Trockenversuche. Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol

Die Zähne werden nach dem Anätzen mit Phosphorsäure dünn mit Propylenglycol bestrichen, anschließend mit Fließpapier abgewischt und mit dem Luftbläser getrocknet.

Zusammenfassende Tabelle auf S. 56 (Tab. 18), Einzeldarstellungen auf Tab. 29 - 31

Serie	verklebt n	gemessen n	Substanz
Vorbehandlung mit Propylenglycol (P)			
210	5	5	M1 + P
170	5	5	M2 + P
130	5	5	A + P
Zusatz von Methylmethacrylat (MMA)			
220	4	4	M1 + 10 % MMA
360	-	-	M1 + 20 % MMA
180	-	-	M2 + 10 % MMA
190	3	3	M2 + 20 % MMA
140	5	5	A + 10 % MMA
150	5	5	A + 20 % MMA

Tab. 16 (Fortsetzung) Durchgeführte Haftfestigkeitsunter-untersuchungen

Bei den Trockenversuchen konnte ein mit Polymethylmethacrylat (PMMA) auf 3300 Centipoise verdickter Methyl-Cyanoacrylatester untersucht werden, der wegen Überlagerung für den Wasserversuch nicht mehr zur Verfügung stand. Wegen Überlagerung des Materials konnten auch Versuche mit Butyl-CASE nicht durchgeführt werden.

Die Trockenversuche wurden 24 Stunden nach der Verklebung der Prüfstücke durchgeführt. Die Universalprüfmaschine war bei allen Versuchen wie folgt eingestellt:

Meßdose	0 -500 kp
Meßbereich	0 - 50 (100) kp
Traversengeschwindigkeit	0,1 cm/min
Papiervorlaufgeschwindigkeit	20 cm/min

Bei allen Versuchen wird die Reibung des Stiftes, die bei

3.3.4. Versuche nach 5 Wochen Wasserlagerung. Reinsubstanz

Für diese Versuche werden Stempel aus rostfreiem Stahl verwendet, die auf die gleiche Art vorbehandelt werden, wie die Stempel der vorangegangenen Versuche. Nach der Verklebung werden die Versuchskörper in ein mit Wasser gefülltes Plastikgefäß gestellt. Der Boden ist mit einer zähen Silikonmasse (Optosil hart, ohne Härter, Bayer Leverkusen) ca. 1 cm hoch bedeckt, in die die Stifte gedrückt werden und während der Versuchsdauer aufrecht stehen.

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	s (kp/cm^2)	V
8	M1	80,40	± 46,42	0,58
10	M2	45,77	± 25,71	0,56
10	A	41,42	± 24,56	0,59

Tab. 20 Mittelwerte, Standardabweichungen und Variabilitätskoeffizienten der Versuche mit Reinsubstanzen nach 5 Wochen Wasserlagerung

3.3.5. Naßversuche. Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	s (kp/cm^2)	V
5	M1 + P	40,35	± 19,91	0,49
5	M2 + P	29,74	± 9,05	0,33
5	A + P	38,94	± 34,86	0,9

Tab. 21 Mittelwerte, Standardabweichungen und Variabilitätskoeffizienten der Versuche mit Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	s (kp/cm^2)	V
5	M1 + P	44,88	± 18,68	0,42
5	M2 + P	42,26	± 29,68	0,7
4	A + P	43,19	± 26,56	0,6

Tab. 18 Mittelwerte, Standardabweichungen und Variabilitätskoeffizienten bei den Trockenversuchen mit Propylenglycol

3.3.3. Zusatz von Methylmethacrylat (MMA)

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	s (kp/cm^2)	V
5	M1 + 10 %	61,38	± 43,19	0,7
--	M1 + 20 %	--	--	--
--	M2 + 10 %	--	--	--
--	M2 + 20 %	--	--	--
5	A + 10 %	66,12	± 44,57	0,67
2	A + 20 %	59,12	± 22,52	0,38

Tab. 19 Mittelwerte, Standardabweichungen und Variabilitätskoeffizienten nach Zusatz von MMA

Bei M1 + 20 % MMA konnte eine Verklebung nicht erreicht werden, da die Substanz nicht polymerisierte. Bei M2 + 10 und 20 % MMA war eine Verklebung nicht möglich, da die Substanz nach einmonatiger Lagerung spontan polymerisiert war und einen gelartigen Zustand angenommen hatte.

Einzeldarstellungen im Anhang auf Tab. 32 - 34.

3.4. Statistische Auswertung

Nach dem H-Test von KRUSKAL und WALLIS (Vergleich von mehr als zwei), bzw. nach dem U-Test von WILCOXON, MANN und WHITNEY (Vergleich von zwei) werden signifikante Unterschiede in der Haftung der einzelnen Versuchsserien ermittelt (55, 60). Dabei soll ein signifikantes Niveau von 5 % die Fehlergrenze sein. Es wird der $\hat{H}$-Wert berechnet und mit dem H-Wert der Tabellen verglichen (55, 60).

Es werden bei folgenden Serien Signifikanzberechnungen durchgeführt: (Vergl. dazu Tab. 16, S. 53/54)

1. 260 : 60/90 : 70
2. 270 : 290 : 230
3. 280 : 240 : 250
4. 200 : 160 : 120
5. 210 : 170 : 130
6. 220 : 190 : 140 : 150
7. 260 : 200
8. 60/90 : 160
9. 70 : 120
10. 260 : 270
11. 60/90 : 290
12. 70 : 230
13. 260 : 280
14. 70 : 240 : 250
15. 270 : 210
16. 290 : 170
17. 230 : 130
18. 280 : 220
19. 240 : 140
20. 250 : 150
21. 200 : 210
22. 160 : 170
23. 120 : 130
24. 200 : 220
25. 160 : 190
26. 120 : 140 : 150

3.3.6. Naßversuche. Zusatz von Methylmethacrylat (MMA) zum Cyanoacrylat.

n	Substanz	$\bar{x}$ (kp/cm^2)	$\pm s$ (kp/cm^2)	V
4	M1 + 10 %	71,60	± 32,42	0,45
-	M1 + 20 %	--	--	--
-	M2 + 10 %	--	--	--
3	M2 + 20 %	56,52	± 51,14	0,9
5	A + 10 %	14,30	± 6,6	0,46
5	A + 20 %	16,36	± 4,6	0,28

Tab. 22 Mittelwerte, Standardabweichungen und Variabilitätskoeffizienten der Versuche nach Zusatz von Methylmethacrylat (MMA).

Bei M1 + 20 % MMA konnte keine Verklebung erreicht werden, da die Substanz nicht polymerisierte, bei M2 + 10 % MMA war keine Verklebung möglich, da die Substanz nach einmonatiger Lagerung spontan polymerisiert war.

Einzeldarstellung der Versuche nach 5 Wochen Wasserlagerung im Anhang (Tab. 35 - 44).

d. h. gleich Grundgesamtheit, keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Signifikanzniveau.

6. Vergleich der Serien 220, 190, 140 und 150 (H-Test)

$$\hat{H} = 9{,}06 \quad > \quad \chi^2_{3;\ 0{,}05} = 7{,}82$$

d. h. die 4 Serien haben keine gemeinsame Grundgesamtheit. Der Wertevergleich zeigt, daß die Haftung bei der Serie 220 vermutlich signifikant größer ist als bei den übrigen Serien. Mit den 3 anderen Serien wird der H-Test wiederholt:

$$\hat{H} = 2{,}86 \quad < \quad H_{0{,}05} = 5{,}626$$

d. h. keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Niveau bei den Serien 190, 140 und 150.

Vergleich der einzelnen Gruppen untereinander nach dem U-Test bzw. nach dem H-Test. Es wird der U-Wert berechnet und mit dem U-Wert der entsprechenden Tabellen verglichen, oder es wurde in den Tabellen der Wert für p (probability) ermittelt.

7. Vergleich der Serien 260 und 200 (U-Test)

$$U = 26 \quad > \quad U_{0{,}05} = 15$$

d. h. keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Signifikanzniveau. Eine Wasserlagerung von 5 Wochen beeinträchtigt die Haftung bei M1 wenig.

1. Vergleich der Serien 260, 60/90 und 70 (H-Test)

$\hat{H} = 6,92 \quad > \chi^2_{2;\,0,05} = 5,99$

d.h. die Nullhypothese wird verworfen, die drei Versuchsgruppen haben keine gemeinsame Grundgesamtheit. Ein Überschlag der Werte zeigt, daß die Haftung mit M1 (Serie 260) signifikant schwächer ist als die Haftung der anderen. Die Versuchsserie 80 wurde nicht mit in die statistische Auswertung einbezogen, da diese Substanz nur für einen Versuch zur Verfügung stand.

2. Vergleich der Serien 270, 290 und 230 (H-Test)

$\hat{H} = 0,69 \quad < H_{0,05} = 5,643$

d,h. alle drei Serien haben keinen signifikanten Haftungsunterschied auf dem 5 % Niveau.

3. Vergleich der Serien 280, 240 und 250 (H-Test)

$\hat{H} = 0,323 \quad < H_{0.05} = 5,246$

d.h. gleich Grundgesamtheit, keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Signifikanzniveau.

4. Vergleich der Serien 200, 160 und 120 (H-Test)

$\hat{H} = 4,10 \quad < \chi^2_{2;\,0,05} = 5,99$

d. h. gleiche Grundgesamtheit, keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Signifikanzniveau.

5. Vergleich der Serien 210, 170 und 130 (H-Test)

$\hat{H} = 0,41 \quad < H_{0,05} = 5,780$

auch auf dem 5 % Niveau.

Bei der Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol ist im Vergleich zur nicht behandelten Oberfläche ein Haftungsverlust festzustellen.

13. Vergleich der Serie 260 mit Serie 280

$$U = 21 \rangle U_{0,05} = 7$$

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

14, Vergleich der Serien 70, 240 und 250 (H -Test)

$$\hat{H} = 3,45 \langle \chi^2_{2;\ 0,05} = 5,99$$

d. h. gleiche Grundgesamtheit, es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau. Bei Zusatz von MMA ist kein signifikanter Unterschied in der Haftung im Vergleich zur Reinsubstanz festzustellen.

15. Vergleich der Serie 270 mit Serie 210 (U-Test)

$$U = 9 \qquad p = 0,548$$

d. h. auf dem gewählten Signifikanzniveau p = 0,05 besteht kein Unterschied.

16. Vergleich der Serie 290 und Serie 170 (U-Test)

$$U = 10,5 \qquad p = 0,690 - 0,842$$

d. h. auf dem gewählten Signifikanzniveau p = 0,05 besteht kein Unterschied.

17. Vergleich der Serie 230 und Serie 130 (U-Test)

$$U = 9 \qquad p = 0,904$$

8. Vergleich der Serien 60/90 mit Serie 160 (U-Test)

$$U = 14 < U_{0,05} = 29$$

d. h. die Nullhypothese wird verworfen, es besteht ein signifikanter Unterschied auf dem gewählten 5 % Niveau.

9. Vergleich der Serie 70 mit Serie 120

$$U = 6 < U_{0,05} = 11$$

d. h. die Nullhypothese wird verworfen, es besteht ein signifikanter Unterschied auf dem gewählten 5 % Niveau. Bei M2 und A ist nach 5 Wochen Wasserlagerung ein signifikanter Haftungsverlust festzustellen.

10. Vergleich der Serie 260 mit Serie 270 (U-Test)

$$U = 19 > U_{0,05} = 7$$

d. h. keine unterschiedliche Haftung auf dem gewählten Signifikanzniveau.

11. Vergleich der Serien 60/90 mit Serie 290 (U-Test)

$$U = 7 < U_{0,05} = 11$$

d. h. es besteht ein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

Bei der Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol ist zur nicht behandelten Oberfläche ein Haftungsverlust festzustellen.

12. Vergleich der Serie 70 mit Serie 230

$$U = 1 \qquad p = 0,02$$

d. h. es besteht auf dem 2 % Niveau ein Unterschied, also

21. Vergleich der Serie 200 mit Serie 210 (U-Test)

$U = 9 \qquad p = 0{,}128$

d. h. es besteht ein deutlicher Unterschied in der Haftung nach Behandlung mit Propylenglycol bei den wassergelagerten Proben.

22. Vergleich der Serie 160 mit Serie 170 (U-Test)

$U = 35 \quad > \quad U_{0,05} = 8$

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

23. Vergleich der Serie 120 mit Serie 130 (U-Test)

$U = 23 \quad > \quad U_{0,05} = 8$

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

Bei den wassergelagerten Proben wird nach Behandlung mit Propylenglycol nur bei M1 eine signifikante Verschlechterung der Haftung bemerkt. Bei M2 und A ist der Haftungsverlust zu gering, um einen signifikanten Unterschied zu zeigen.

24. Vergleich der Serie 200 mit Serie 220 (U-Test)

$U = 16 \qquad p = 1{,}066$

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

25. Vergleich der Serie 160 mit Serie 190 (U-Test)

$U = 12 \quad > \quad U_{0,05} = 3$

d. h. auf dem gewählten Signifikanzniveau p = 0,05 besteht kein Unterschied.

Nach 5 Wochen Wasserlagerung besteht kein signifikanter Haftungsverlust bei den mit Propylenglycol vorbehandelten Zähnen im Vergleich zu den trockengelagerten mit Propylenglycol vorbehandelten Zähnen.

18. Vergleich der Serie 280 und Serie 220 (U-Test)

U = 7 p = 0,556

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

Bei M1 ist nach 5 Wochen Wasserlagerung kein Unterschied in der Haftung bei den mit 10 % MMA versetzten Proben zu verzeichnen.

19. Vergleich der Serie 240 mit Serie 140 (U-Test)

U = 0 p = 0,008

d. h. es besteht ein deutlicher Unterschied in der Haftung nach 5 Wochen Wasserlagerung bei den mit 10 % MMA versetzten Allyl-CASE Proben.

20. Vergleich der Serie 250 mit Serie 150 (U-Test)

U = 0 p = 0,008

d. h. es besteht ein deutlicher Unterschied in der Haftung nach 5 Wochen Wasserlagerung bei den mit 20 % MMA versetzten Allyl-CASE Proben.

3. 5. Ergebnisse der Hauptversuche

1. Welches der 3 Cyanoacrylate haftet nach dem Auftragen am stärksten am Schmelz?

Am stärksten haftet Allyl-CASE . Allerdings liegt der Unterschied zu M2 unter dem 5 % Niveau, sodaß wir annehmen können, daß beide ungefähr gleich stark haften. Die für M1 gefundenen Werte scheinen aus irgendeinem Grund zu niedrig zu liegen. Es ist unwahrscheinlich, daß bei M1 nach 5 Wochen Wasserlagerung eine Haftungszunahme stattgefunden haben soll. Bei einer Wiederholung der Versuche mit M1 (die nicht möglich waren, weil das Material nicht mehr zur Verfügung stand), wären vermutlich höhere Werte gefunden worden. Aus diesen Überlegungen ist zu folgern, daß alle 3 untersuchten Cyanoacrylate gleich stark am Schmelz haften.
(siehe dazu Abb. 11 im Anhang)

2. Welches der 3 Cyanoacrylate haftet nach einigen Wochen Wasserlagerung am festesten am Schmelz?

Am stärksten haftet M1 nach 5 Wochen Wasserlagerung, allerdings ist der Unterschied zu den anderen Substanzen nicht signifikant. Der Vergleich der trockengelagerten Proben mit den Proben, die 5 Wochen in Wasser gelagert wurden, zeigt, daß nur bei M1 kein signifikanter Unterschied besteht, bei M2 und A ist ein deutlicher Verlust an Haftung festzustellen. Wenn bei Serie 260 (M1) zu

d. h. es besteht kein Unterschied auf dem gewählten Signifikanzniveau.

26. Vergleich der Serien 120, 140 und 150 (H-Test)

$$\hat{H} = 7,14 \quad > \quad \chi^2_{2;\ 0,05} = 5,99$$

d. h. es besteht ein deutlicher Unterschied. Die mit reinemAllyl-CASE verklebten Proben haben eine deutlich höhere Haftung als die mit A + 10 % bzw. 20 % MMA verklebten Proben. Bei M1 und M2 war auf dem 5 % Niveau kein Unterschied festzustellen.

Eine Haftungszunahme nach Zusatz von MMA ist nicht festzustellen. (Siehe Abb. 12)

5. Wird die Hydrolyse des Cyanoacrylats durch Anwendung von Propylenglycol als Primer verhindert oder verzögert?

Nach 5 Wochen Wasserlagerung ist kein signifikanter Haftungsverlust bei den Substanzen festzustellen, bei denen die Zähne mit Propylenglycol vorbehandelt wurden. Der Vergleich der Mittelwerte zeigt keinen Unterschied im Haftungsverlust zu den trockengelagerten Substanzen. Es Fällt auf, daß - abgesehen von M1 - der Haftungsverlust bei den wassergelagerten Proben nach Behandlung mit dem Primer weniger gering ist als bei den trockengelagerten Proben. Es kann mit Vorsicht daraus geschlossen werden, daß eine Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol die Hydrolyse unterbindet. (Siehe Abb. 13)

6. Wird die Hydrolyse des Cyanoacrylats durch Zusatz von Methylmethacrylat verhindert oder verzögert?

Bei M1 + 10% MMA ist nach Wasserlagerung kein signifikanter Unterschied zur trockengelagerten Probe festzustellen. Bei A ist dagegen ein deutlicher Verlust der Haftung nach Wasserlagerung eingetreten. Beim Vergleich mit der wassergelagerten Reinsubstanz ist bei M1 und M2 kein deutlicher Unterschied festzustellen. Bei A liegt die Haftung der mit MMA versetzten Substanzen signifikant unter der der Reinsubstanz. Ein Zusatz von MMA bringt

niedrige Werte berücksichtigt werden, ist anzunehmen, daß die Haftung bei M1 nach 5 Wochen Wasserlagerung gleich oder geringfügig kleiner als die Haftung bei der trockengelagerten Substanz ist. M1 ist also mit großer Wahrscheinlichkeit hydrolyseresistenter als die anderen Substanzen. (Siehe Abb. 11)

3. Wird die Haftung am Schmelz durch Gebrauch von Propylenglycol als Primer erhöht?

Bei der Anwendung von Propylenglycol besteht innerhalb der Gruppe zwischen M1, M2 und A kein signifikanter Unterschied. Der Vergleich mit der Reinsubstanz zeigt, daß nur bei M1 kein signifikanter Unterschied besteht. Bei M2 und A ist ein signifikanter Unterschied in der Haftung nach Behandlung mit Propylenglycol festzustellen. Berücksichtigen wir wieder zu niedrige Werte für M1, können wir allgemein sagen: Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol ergibt bei Trockenlagerung keine Haftungszunahme, sondern eine Abnahme. (Siehe Abb. 12)

4. Wird die Haftung am Schmelz durch Gebrauch von Methylmethacrylat als Zusatz zum Cyanoacrylat erhöht?

Der Vergleich der Reinsubstanzen mit den Serien 280, 240 und 250 (Zusatz von 10 % bzw. 20 % MMA) zeigt keinen signifikanten Unterschied in der Haftung. Die Mittelwerte liegen alle unter den entsprechenden Mittelwerten der Reinsubstanzen.

4. Diskussion

4.1. Versiegelung allgemein

Fraglos gehört die Versiegelung noch zu den umstrittenen Prophylaxemaßnahmen. Ihr Erfolg wird im Verhältnis zum Aufwand als zu gering angesehen. EAMES meint, daß die Zeit, die verwandt wird, einen Versiegler Jahr für Jahr erneut aufzubringen, besser genutzt sei, indem man sich der herkömmlichen bekannten Prophylaxemaßnahmen bediene und neben Hygiene und Ernährung auf die Behandlung kleinster Fissurenkaries achte (18). MÜHLEMANN hält eine Versiegelung noch für ein Experimentieren mit ungeeigneten Materialien (43). Im Prinzip sei das System der Versiegelung unvollkommen, da approximal und cervikal nicht versiegelt werden könne. KÖNIG sieht im Ablösen des Lackes ein großes Problem. Infolge des Anätzens verliert die oberste Schmelzschicht ihr schützendes Fluorid und ist bei Verlust des Lacks gegenüber kariogenen Noxen stärker anfällig als zuvor (29).

Diese Einwände gegen die Versiegelung wurden teilweise zu Recht gemacht. Aber die Versiegelung sollte niemals alleinige Prophylaxe sein, sondern nur ein zusätzliches Mittel gegen die Karies. Wie bereits erwähnt, ist die Versiegelung zusätzlich zur Fluoridierung eine ausgezeichnete kariesprophylaktische Maßnahme. Eine Ausdehnung der Versiegelung auf die Approximalflächen ist technisch nicht möglich und bei guter Pflege ("Fädeln") und Fluorzufuhr auch unnötig. Das gleiche gilt für cervikale Zahnbereiche.

keine erkennbaren Vorteile. Es kann keine Hydrolyse-resistenz nach Zugabe von MMA als Comonomer festgestellt werden. In vielen Fällen traten nach Zusatz von MMA Polymerisationsstörungen auf. (Siehe Abb. 14)

Im ungünstigsten Fall wird die Oberfläche nie polymerisieren. So kann man CASE in einem offenen Gefäß mehrere Tage stehen lassen, ohne daß es polymerisiert. Für die Versiegelung ist diese Eigenschaft ungünstig.

Man kann den Abbindevorgang als abgeschlossen betrachten, wenn die freie Oberfläche des Materials polymerisiert ist und nicht mehr abgewischt werden kann. Die spiegelnde Oberfläche des nicht polymerisierten CASE weicht dann der stumpfen und nicht spiegelnden Oberfläche des polymerisierten Cyanoacrylats. Mit dem tupfenden Finger oder der Sonde kann probiert werden, ob die obere Schicht des CASE noch Klebeeigenschaften hat. Das ist beim polymerisierten Material nicht der Fall.

Die ersten Versuche zur Ermittlung der Abbindezeit (Tab. 9 S. 43) wurden abgebrochen, weil nach 2 min die Polymerisation noch nicht abgeschlossen war. Für eine Versiegelung erschien die Dauer dieser Polymerisation zu lang. Bei der Versiegelung soll die Lackschicht in 30 bis 40 sec erhärtet sein. Bei den nachfolgenden Versuchen mit z. T. anderen CASE wurde das Mundmilieu nachgeahmt, d. h. während der Polimerisation wurde die Cyanoacrylatschicht im Atemrhythmus angehaucht. Die Abbindezeit betrug dann nur noch 33 bis 61 sec. Diese Befunde unterscheiden sich erheblich von den Erfahrungen, die BEECK und LENZ (2) bei klinischen Versuchen machten. Sie berichten von wenigen Sekunden bis zur völligen Aushärtung, ohne daß mit Anhauchen die Polymerisation von der Oberfläche her gestartet werden mußte.

Auch bei bester Zahnpflege wird aber eine Fissurenkaries, ausgehend von ampullenförmigen Fissuren, entstehen können. Viel einfacher und sinnvoller ist es aber, hier die Karies erst gar nicht entstehen zu lassen. Eine vorbeugende Versiegelung ist in jedem Fall einer okklusalen Amalgamfüllung vorzuziehen, die gelegt werden muß, nachdem die Karies bereits unkontrolliert ins Dentin vorgedrungen ist. Man muß aber MÜHLEMANN Recht geben, der wegen der unausgereiften Materialien eine generelle Versiegelung in zahnärztlichen Praxen ablehnt. Bei einer Weiterentwicklung der Materialien, besonders der Cyanoacrylate, ist eine Versiegelung in wesentlich kürzerer Zeit, mit längerer Haltbarkeit und ohne vorheriges Anätzen durchzuführen.

4.2. Abbindezeit

Die Abbindezeit eines frei aufgetragenen Cyanoacrylats ist zwangsläufig größer als die Abbindezeit des Cyanoacrylats bei einer Klebeverbindung. Bei einer Verklebung ist die Schichtdicke dünner als bei einem Lackfilm des gleichen Materials. Die Abbindezeit muß kürzer sein, da bei der Verklebung die Polymerisation bei geringerer Schichtdicke von beiden Seiten ausgeht. Wegen der anionischen Polymerisation und des völligen Fehlens von verdunstbaren Lösungsmitteln wird eine CASE-Lackschicht von der Grenzfläche Zahn/CASE zur Oberfläche hin polymerisieren, im Gegensatz zu Kunstharzen mit verdunstbaren Lösungsmitteln. Ist die Schichtdicke sehr groß, z. B. in Fissuren, werden hier "Seen" entstehen. Die Polimerisationsketten reißen ab.

4.3. Haftung

Das Anschleifen der Rinderzähne bewirkt eine starke Veränderung des Schmelzes, wie sie in der Mundhöhle nicht vorkommt. Auch mit starkem Spülen kann der Schleifstaub nicht restlos entfernt werden. Durch das anschließende Polieren wird die Schmelzoberfläche nivelliert. Schleif- und Polierstaub füllt die Räume zwischen den Schmelzprismen aus. Es entsteht eine artefiziell veränderte Oberfläche, die nicht mit der normalen - nicht beschliffenen - Schmelzoberfläche verglichen werden kann. Es erscheint daher unumgänglich, eine so vorbehandelte Fläche durch Anätzen von Schleifstaub und Schmelztrümmern zu reinigen. Trotzdem werden 8 Zähne ohne Vorbehandlung verklebt. Bei den Abzugsversuchen zeigt sich, daß alle Verbindungen zwischen Schmelz und Cyanoacrylat schwach und mit geringer Kraft zu lösen waren. Drei Zähne lösen sich bei Berührung schon vor dem Einspannen in das Gerät. Die übrigen 3 lösen sich bei geringer Kraft ($\bar{x}$ = 5,67 kp/cm^2) vom Stift. Der CASE blieb am Stift haften. Es kann angenommen werden, daß der CASE mit den losen Schmelzpartikeln verklebt und beim Abzug diese aus dem Schmelzgefüge herausreißt. Es findet nur eine schwache Verklebung mit den festsitzenden Schmelzkristallen statt. Für die weiteren Versuche ist es also unumgänglich, die Zahnoberfläche anzuätzen.

Inwieweit sich diese experimentell gefundenen Resultate auf klinische Anwendungsmöglichkeiten übertragen lassen,

Beim Anhauchen der Oberfläche nimmt der auspolymerisierte Film eine milchige Farbe an. Im Mikroskop erscheint die Oberfläche des Lacks zerklüftet. Dieser Zustand ist keineswegs erwünscht. Eine rauhe Oberfläche begünstigt das Anhaften von Plaques. LENZ (36) konnte nachweisen, daß milchige Filme porös sind. Er empfiehlt sogar, bis zur Beendigung der Polymerisation die Atemluft vom Cyanoacrylat fernzuhalten. Der Patient soll während dieser Zeit durch die Nase atmen.

Wird auf das Anhauchen der Oberfläche verzichtet, kann man mit einem zweiten trockenen Pinsel den CASE-Überschuß aus den Fissuren aufsaugen. Es ist sicher, daß nach 30 bis 40 sec die unterste Schicht bereits polymerisiert ist. Die Polymerisation sollte ausreichend kurz, aber genügend gezügelt stattfinden. Weitere Versuche sind in dieser Richtung hin notwendig.

Die Abbindezeit der untersuchten Cyanoacrylate ist beim Auftragen auf die Zahnoberfläche zu lang. Wird die Oberfläche angehaucht, so ist die Abbindezeit zwar genügend kurz, aber die Oberfläche hat eine zu große Rauhigkeit.

Völlig andere Ergebnisse bei der Erhärtungszeit ergeben sich, wenn man CASE dazu benutzt, wozu es ursprünglich entwickelt wurde - als Klebstoff. Die Klebeverbindungen der Metallstifte mit den Zähnen waren in kurzer Zeit so fest, daß sie nur mit großer Kraft wieder gelöst werden konnten.

von Rindern sich nur unwesentlich voneinander in ihrer Ultrastruktur unterscheiden. Es war nicht möglich, diese Theorie im Versuch nachzuprüfen, da jeder Zahn nur einmal benutzt werden konnte. Bei einem zweiten Versuch mit demselben Zahn mußte erneut angeschliffen, poliert, gesäubert und geätzt werden. Damit erhielten wir aber gleichzeitig eine neue Oberflächenbeschaffenheit, die Vergleiche mit der zuvor am gleichen Zahn gemessenen Haftung nicht zuließ. Die Fehlermöglichkeiten, die sich trotz größter Sorgfalt nicht vermeiden ließen, sind in Tab. 23 zusammengefaßt.

Unterschiedliche Haftung bedingt durch:
1. Verschieden tiefe Anätzung Gründe: a) unterschiedliche Schmelzstruktur b) unterschiedliche Oberflächenbehandlung (Abweichung in der Säurestärke oder unterschiedl. Einwirkungszeit)
2. Störungen der Polymerisation Gründe: a) Zu starke Ansäuerung b) Zu geringe Säuberung mit Wasser c) Unterschiedlicher Wassergehalt der Zahnoberfläche
3. Unterschiedliche Schichtdicke der Verklebung Gründe: a) Unebenheiten (Stift nicht parallel, oder Zahn. Zu große Rauhigkeit. b) Unterschiedliche Menge Klebemittel
4. Fehlerhafte Bedienung der Universalprüfmaschine
5. Überquellender Kunststoff am Stift (Abb. 7)

Tab. 23 Fehlerquellen beim Abzugsversuch

kann ohne entsprechende Versuche an natürlichen Okklusalflächen nicht geklärt werden.

Die Haftung eines Kunstharzes auf der Okklusalfläche eines Molaren ist wegen der vergrößerten Oberfläche und der zapfenförmigen Vertiefungen sicherlich größer als auf einer Glattfläche. Es ist aber unmöglich, eine bestimmte Anzahl Molaren mit völlig gleichem und gleich tiefem Fissurenrelief zu finden. Außerdem müßte der aufzuklebende Stift die Negativform dieses Fissurenreliefs haben. Man muß deshalb die Haftung des CASE auf reproduzierbaren und genau gleichartigen Schmelzabschnitten messen. Dafür eignen sich die labilen Schmelzbereiche unterer Rinderzähne gut, die parallel geschliffen werden.

Bei der klinischen Anwendung eines Cyanoacrylat-Versieglers ist das Material vielen unkontrollierbaren und nicht reproduzierbaren Einflüssen ausgesetzt. Wir müssen bei den Versuchen einwirkende Kräfte, chemische Angriffe aus der Nahrung, unterschiedliche Speichelzusammensetzung, Temperaturschwankungen bei der Nahrungsaufnahme, von Patient zu Patient verschiedene Zahnpflegegewohnheiten und unterschiedlich gestaltete Okklusalflächen außer acht lassen. Ein Übertragen der Versuchsergebnisse mit den klinischen Gegebenheiten einer Schmelzversiegelung ist deshalb nur bedingt möglich.

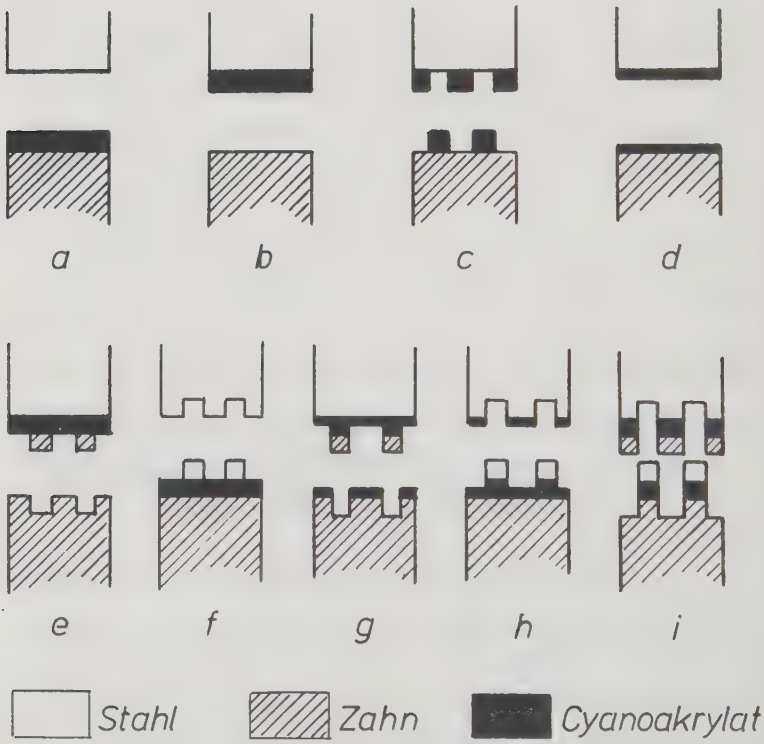
Zur Standardisierung der Versuche wurde von uns die beschriebene Versuchsanordnung gewählt, dabei war von dem Gedanken auszugehen, daß die beiden ersten unteren Inzisivi

Es soll ausgeschlossen werden, daß nach der Anätzung und Säuberung von Zahn und Metallstift mit dem Cyanoacrylat weder Schmelzteile aus dem Kristallverband gerissen werden, noch Metallkristalle aus dem Stahlzylinder (Abb. 10, e, f, g, h). Ist die Haftung von Cyanoacrylat an Schmelz größer als an Stahl, so löst sich die Verbindung wie in Abb. 10 a angedeutet. Ist die Haftung am Stahlzylinder größer als an Schmelz, trifft 10 b zu. Bei gleichstarker Haftung des CASE sowohl an Stahl als an Schmelz, reißt der Cyanoacrylat-Film in sich auseinander (10 c). Wegen der dünnen Schicht und der starken Kohäsion kommt es nicht zu einem Auseinanderreißen der Verbindung mit Beibehaltung der Haftung an beiden Körpern (10 d), sondern teils zu einer Lösung am Schmelz, teils zur Lösung vom Metall. Für eine Aussage über die Haftung von CASE an Schmelz sind nur Versuchsergebnisse nach Abb. 10 b und c von Bedeutung. Genaugenommen kann bei den Versuchen nur die Kraft der Separation gemessen werden, nicht aber die Haftung von CASE an Schmelz. Bei allen Versuchen, bei denen der Cyanoacrylatfilm nicht vollständig vom Schmelz abzureißen war, kann die Haftung am Schmelz als größer angenommen werden als die gemessenen Separationskräfte.

In 3.2.3. wurde die günstigste Oberflächenbeschaffenheit der Stifte gesucht. Dabei war ausschlaggebend, wo das Cyanoacrylat abriß. Die Oberflächenbehandlung wurde als die günstigste eingestuft, bei der sich die Verbindung wie in Abb. 10 b oder c gelöst hatte. Bei den Serien 10 und 20 fällt auf, daß die Verklebung unsauber ist. Der CASE

BUONOCORE (10) weist auf den Vorteil des CASE hin, der wegen seiner geringen Viskosität und guten Benetzbarkeit für Verklebungen gut geeignet ist. Cyanoacrylate bilden äußerst dünne Verklebungsschichten. In Abb. 10 werden Möglichkeiten der theoretischen Lösung von CASE-Klebeverbindungen gezeigt.

Abb. 10



schmelz. Alle Untersuchungen, einschließlich die hier vorliegende, sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Beim Vergleich der Werte in Tab. 24 fällt auf, daß bei trockener Lagerung kein Unterschied in der Haftung der verschiedenen CASE besteht. Nach 10 Stunden Wasserlagerung sind die Kräfte, die zur Separation der Klebeverbindung notwendig sind, bei TRÄNKMANN und ROLL erheblich kleiner als bei der vorliegenden Untersuchung nach 5 Wochen Wasserlagerung. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß TRÄNKMANN und ROLL den Schmelz nicht anätzten. In ihrer Untersuchung findet sich dafür kein Hinweis. Bei der Arbeit von SCHWINDLING wurde nach Wasserlagerung eine untere Grenze von 70 kp/cm^2 festgelegt, die kein Kleber erreichte. Er schließt daraus, daß sich die untersuchten Substanzen für den zahnärztlich-prothetischen Bereich nicht eignen. Der willkürlich gewählte Grenzwert von 70 kp/cm^2 erscheint für die Anwendung als Versiegelung zu hoch. Es ist anzunehmen, daß Haftungskräfte von 40 - 60 kp/cm^2 nach 5 Wochen Wasserlagerung für den Halt einer Versiegelungsschicht ausreichend sind. Günstig wäre es, wenn die Hydrolyse bei den Cyanoacrylaten vermindert werden könnte. M1 (Methyl-CASE M 68) scheint eine erfolgversprechende Substanz zu sein, die im Zusammenwirken mit geeigneten Comonomeren oder Primern noch günstigere Werte erwarten läßt.

Die Werte, die BOWEN, BUONOCORE, LEE und NAKAGAWA mit verschiedenen anderen Kunstharzen erhielten, befinden sich

löste sich sowohl vom Schmelz als auch vom Metall. Bei der Serie 10 fällt außerdem die hohe Standardabweichung auf. Erst bei den Serien 30 und 40 wurde nach der Anätzung die Oberfläche mit Tesafilm gereinigt. Obwohl bei diesen Serien die Oberfläche der Metallstifte poliert war, lagen die Abzugskräfte im Mittel nur unwesentlich unter dem Mittelwert der Serie 10. Die Standardabweichung der Serien 30 und 40 sind kleiner als bei der Serie 10. Eine Säuberung mit Tesafilm erschien deshalb notwendig. Eine Anätzung der erodierten Oberfläche mit Chrom-Schwefelsäure und Säuberung mit Tesafilm scheint die haltbarsten Verbindungen mit CASE zu ergeben. Die nachfolgenden Versuche bestätigten diese Beobachtung, denn bei allen weiteren Abrissen löste sich die Verbindung nie am Metall, sondern immer im Cyanoacrylat.

4.5. Diskussion der Hauptversuche

Es gibt bisher nur wenige Untersuchungen zur Haftfestigkeit vom Cyanoacrylaten am Zahnschmelz. BUONOCORE führte nur klinische Versuche durch, in denen über die eigentliche Größe der Haftintensität am Schmelz keine Aussage gemacht werden kann. Untersuchungen von LEONARD (38) geben Aufschluß über die Haftung von Wundrändern, die mit CASE verklebt wurden. Während SCHWINDLING und REICHERT (58) verschiedene Industriekleber, darunter auch Methyl-CASE, an Plexiglas und Stahl testeten, untersuchten TRÄNKMANN und ROLL (67) die Haftfestigkeit von Cyanoacrylaten am Zahn-

alle im gleichen Größenbereich wie die mit CASE gemessenen. Auffallend ist der Verlust an Haftung nach 10 Stunden bei Histoacryl+Histocoll und der geringe Haftungsverlust bei Polyurethan. Die untersuchten Cyanoacrylate und Methacrylate erreichten alle nicht die Wasserbeständigkeit der Polyurethane.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit CASE in der gleichen Größenordnung liegen wie die Ergebnisse der anderen Autoren. In der Haftfestigkeit nach Wasserlagerung ist bei CASE ein deutlicher Abfall zu verzeichnen. Ursache dafür scheint die fehlende Anätzung der präparierten Schmelzabschnitte zu sein (TRÄNKMANN, ROLL), bei angeätztem Schmelz liegt die Haftfestigkeit nach Wasserlagerung bedeutend höher als bei den vorgenannten Autoren (eigene Untersuchungen). Bei in vitro Versuchen, worauf alle Ergebnisse der Tab. 24 beruhen, ist wegen des beschliffenen Schmelzes nicht auf eine Anätzung zu verzichten. Eine bessere Methode der Schmelzreinigung ist nicht bekannt. Bei in vivo Versuchen sollte aber wegen der erheblichen Nachteile einer Anätzung (NEWESELY 44) auf den Gebrauch starker Säuren verzichtet werden. Nach den Arbeiten von BUONOCORE und LEE über Acrylate und Polyurethane ist zu schließen, daß bei diesen Substanzen auf eine Anätzung des Schmelzes nicht verzichtet werden kann. Die relativ gute Verweildauer dieser Lacke im Mund scheint zum großen Teil Verdienst der Anätzung zu sein. Bei den Cyanoacrylaten kann wegen der anionischen Polymerisation auf die Anätzung verzichtet werden. Das kolloidale

Autor	Material	Messung	Lagerung	Lagerzeit	Haftfestigkeit (kp/cm^2)
SCHWINDLING REICHERT (58)	CASE	Plexiglas/ Stahl	?	?	40 - 100
TRÄNKMANN ROLL (67)	Histoacryl N " L Histocoll	Paladon/ Schmelz	trocken	1 h	52,5 60,8 108,2
	Histoacryl N " L Histocoll	"	naß	10 h	1,5 4,8 12,6
eigene Untersuchungen	Methyl-CASE " Allyl-CASE	Stahl/ Schmelz	trocken	24 h	57,6 101,4 115,5
	Methyl-CASE " Allyl-CASE	"	naß	5 Wochen	80,4 45,8 41,4
BOWEN (5, 6)	Acrylat	Stahl/ Schmelz	trocken naß	? 1 Tag	66,8 54,0
BUONOCORE (9)	"	Acryl/ Dentin	trocken naß	? 5 Monate	53,0 28,0
LEE (31)	Polyurethan	?/Schmelz	trocken naß	? 1 Jahr	91,4 82,3
NAKAGAWA (zit. nach 40)	Tetrabutylboran	?	?	?	50 - 70

Tab. 24 Untersuchungen verschiedener Autoren über die Haftung von Kunstharzen am Zahn

Die niedrigen Werte für M1 (Serie 260) lassen sich vielleicht dadurch erklären, daß diese Prüfkörper die ersten waren, die nach einer längeren Sommerpause in der Universalprüfmaschine untersucht wurden. Die schwierige Handhabung der Maschine mag bei den ersten Prüfkörpern zu fehlerhaften Ergebnissen geführt haben.

Nach Behandlung mit Propylenglycol bzw. Zusatz von MMA ist ein Haftungsverlust festzustellen. Bei Propylenglycol ist der Haftungsverlust bei M1 und A größer als der bei Zusatz von 10 % MMA. Polymerisationsstörungen schließen eine Anwendung von 20 %igem MMA-Zusatz aus. (Abb. 12)

Deutlich sichtbar ist beim Vergleich der trockengelagerten mit den naßgelagerten Prüfkörpern eine fast gleich starke Haftung nach Behandlung mit Propylenglycol. Die Erwartungen, die sich bezüglich der Hydrolysefestigkeit an diese Substanz knüpften, haben sich erfüllt. Nachteilig ist nur der grundsätzliche Haftungsverlust, der aber bei Verwendung anderer Primer möglicherweise ausgeschlossen werden könnte.

Ein Zusatz von MMA scheint nicht sinnvoll, da eine Verbesserung der Klebeverbindung nicht erreicht wird und die gemischten Substanzen störanfällig werden. (Abb. 13).Nachteilig ist bei den Mischungen mit MMA, daß z. T. nur 2, 3 oder 4 Prüfkörper für die Auswertung der Versuche zur Verfügung standen. Dadurch ist zwangsläufig die Bedeutung der Mittelwerte geschwächt.

Schmelzoberhäutchen (SOH) stellt kein Hindernis für die CASE dar, sondern bietet sich als Donator für Elektronen an. Bei den anderen Versiegelungsmaterialien würde ein SOH oder nur ein dünner Feuchtigkeitsfilm unweigerlich zur Ablösung der Versiegelung führen. Das SOH kann gewissermaßen als natürlicher "Primer" bei der Versiegelung mit CASE gelten. LENZ(36) zeigte, daß nach der Polymerisation der CASE das SOH verschwunden ist und als eine homogene, tiefverankerte Cyanoacrylatschicht dem Schmelz aufsitzt. Bei den beschliffenen Schmelzflächen, die dazu noch im Wasser statt in Speichel lagerten, fehlt das Schmelzoberhäutchen; ein geringerer Halt für das Versiegelungsmaterial resultiert daraus. Es sind unbedingt klinische Versuche notwendig, um zu beweisen, daß bei Anwendung von CASE auf ein Anätzen mit Säuren verzichtet werden kann. PUGNIER (47), der in einem 2-Jahres-Versuch ein CASE anwandte, ätzte vor dem Auftragen des Lacks nicht an. Die Haltbarkeit des Lacks soll durchaus zufriedenstellend sein.

Die Auswertung der eigenen Versuche zeigt eindeutig, daß die Erwartungen, die in Allyl-CASE bezüglich einer größeren Hydrolyseresistenz gestellt waren, nicht zutrafen. Bei Allyl-CASE ist der Haftungsverlust nach 5 Wochen Wasserlagerung am größten. Lediglich das Methyl-CASE M1 ergab nach Wasserlagerung höhere Abzugswerte als nach Trockenlagerung. Es ist nicht anzunehmen, daß die Haftfestigkeit zunimmt, aber es kann geschlossen werden, daß die Haftfestigkeit sich nur gering ändert. (Abb. 11)

5. Zusammenfassung

Nach einer Übersicht über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cyanoacrylate wird deren Anwendungsmöglichkeit in der Zahnheilkunde beschrieben. Als Material für die Oberflächenversiegelung der Zähne hat sich Cyanoacrylat im Gegensatz zu Methylmethacrylat und Polyurethan bisher nicht durchsetzen können.

In 180 Versuchen werden Stahlstifte mit Cyanoacrylat auf den angeschliffenen Zahnschmelz von Rinderzähnen geklebt. In einer Universalprüfmaschine wird die Kraft gemessen, die nötig ist, die geklebte Verbindung wieder zu lösen. In Vorversuchen wird gefunden, daß die haltbarste Verbindung von Cyanoacrylat an den Stahlzylindern erreicht wird, wenn man diese mit Chrom-Schwefelsäure und Salpetersäure anätzt und anschließend durch Andrücken der geätzten Fläche auf Tesafilm reinigt.

In den Hauptversuchen wird festgestellt, welches der drei untersuchten Cyanoacrylate, zwei Methyl-Cyanoacrylate und ein Allyl-Cyanoacrylat, die haltbarste Verbindung am Schmelz ergibt. Die Versuche werden an trockengelagerten Proben (24 Stunden) und an Proben, die 5 Wochen in Wasser gelegen haben, durchgeführt. Außerdem wird überprüft, welchen Einfluß eine Oberflächenbehandlung des Schmelzes mit Propylenglycol bzw. ein Zusatz von Methylmethacrylat zum Cyanoacrylat auf die Haftung hat. Die Versuche bringen nach der statistischen Auswertung folgende signifikanten Resultate:

Die Untersuchungen sollten aber keine absoluten Werte für die Haftfestigkeit von CASE an Schmelz bringen, sondern helfen, eine Vorauswahl aus den verschiedenen Cyanoacrylaten zu treffen, damit weiterführende Versuche mit dem am günstigsten beurteilten Material durchgeführt werden können.

verstärkte Hydrolysefestigkeit ausgeglichen werden. Klinische Versuche mit längeren Beobachtungszeiten müßten sich anschließen.

1. Alle untersuchten Cyanoacrylate haften nach Trockenlagerung ungefähr gleich stark am Schmelz. Dabei wurden Haftfestigkeiten von 27 bis 230 kp/cm^2 gemessen.

2. Nach der Wasserlagerung wurde nur bei Methyl-Cyanoacrylaten (Chargen-Nr. M68) kein Haftungsverlust festgestellt. M68 ist deutlich hydrolyseresistenter als die übrigen Cyanoacrylate.

3. Eine Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol hat im Vergleich zur unbehandelten Fläche eine Abnahme der Haftung zur Folge. Nach 5 Wochen Lagerung in Wasser ist die Haftfestigkeit aber noch genauso groß wie bei trocken gelagerten Prüfkörpern, die mit Propylenglycol behandelt worden waren. Eine Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol bewirkt demnach eine größere Hydrolysefestigkeit der Klebeverbindung. Die Meßwerte lagen zwischen 10 und 94 kp/cm^2.

4. Ein Zusatz von Methylmethacrylat bietet keine Vorteile, weder bezüglich Festigkeitszunahme, noch bezüglich Hydrolyseresistenz. Es werden Störungen im Polymerisationsablauf festgestellt.

Die klinische Verwendbarkeit eines Cyanoacrylat-Versieglers wird günstig beurteilt. Es kann empfohlen werden, weitere Versuche mit Methyl-Cyanoacrylat M68 und verschiedenen Primern durchzuführen. Ein Haftungsverlust, der bei der Oberflächenbehandlung mit einem Primer auftritt, kann durch eine

face-active comonomer.
J. dent. Res. 44, Nr. 5, 895-911, 1965

7. BRINKMANN — Schering AG, pers. Mitteilung

8. BUONOCORE, M. G. — A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces.
J. dent. Res.,34, 849-853, 1955

9. BUONOCORE, M. G. WILEMAN, W. BRUDEVOLD, F. — A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces.
J. dent. Res., 35, 846-851, 1956

10. BUONOCORE, M. G. — Principles of adhesive retention and adhesive restorative materials.
J. Amer. dent. Ass. 67, 382-391, 1963

11. BUONOCORE, M. G. MATSUI, A. GWINNETT, A. J. — Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding.
Arch. Oral Biol. 13, 61-70, 1968

12. BUONOCORE, M. G. — Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention, with use of ultraviolet light.
J. Amer. dent. Ass. 80, 324-328, 1970

13. BUONOCORE, M. G. — Caries prevention in pits and fissures sealed with an adhesive resin polymerized by ultraviolet light: A two year study of a single adhesive application.
J. Amer. dent. Ass. 82, 1090-1099, 1971

14. CAMERON, J. L. et al. — The degradation of cyanoacrylate tissue adhesive,I.
Surgery 58, 2, 1965

6. Literatur

1. BAIER, R. E. Surface properties influencing biological adhesion.
Adhesion in Biological Systems, hrsg. von R. S. MANLY, Academic Press, New York/London 1970

2. BEECK, K. H. LENZ, H. pers. Mitteilung 1973

3. BERNSTEIN, L. Methods and factors involved in bondi orthodontic attachments to enamel.
Annual Meeting of Japan Research Soci for Dental Materials and Appliances, Tokyo 1965

4. BHASKAR, S. N. Butylcyanoacrylate as a surface adhesive in human oral wounds.
Adhesion in Biological Systems, hrsg. von R. S. MANLY, Academic Press, New York/London 1970

5. BOWEN, R. L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissue.
I. Method of determining bond streng
J. dent. Res. 44, Nr. 4, 690 - 695,

6. BOWEN, R. L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissue.
II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer.
III. Bonding to dentin improved by p treatment and use of surface-active monomers.
IV. Bonding to dentin, enamel and fl apatite improved by the use of a sur

23. GRODE, G. A.
FALB, R. D.
COOPER, C. W.
LYNN, J.
Chemical mechanisms suitable for bonding tissue.
Adhesion in Biological Systems, hrsg. von R. S. MANLY, Academic Press, New York/London 1970

24. GWINNETT, A. J.
BUONOCORE, M. G.
Adhesives and caries prevention, a preliminary report.
Brit. dent. J. 119, 77-80, 1965

25. GWINNETT, A. J.
The ultrastructure of the "prismless" enamel of permanent teeth.
Arch. Oral Biol. 12, 381-387, 1967

26. GWINNETT, A. J.
MATSUI, A.
A study of enamel adhesives. The physical relationship between enamel and adhesives.
Arch. Oral Biol. 12, 1615-1620, 1967

27. HEISS, W. H.
Gewebeklebstoffe, Applikation, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten.
Med. Mitt. Melsungen 42, 11, 1968

28. JOOS, R. W.
et al.
A new dental cyanoacrylate
Progr. and Abstr. 50th General session
IADR, Abstr. Nr. 718,227, 1972

29. KÖNIG, K. G.
in "Die Weltwoche", Zürich 14. 6. 1972

30. LEE, H. L.
SWARTZ, M. L.
CULP, G.
Static load testing of dental adhesives.
J. dent. Res. 48, 211-216, 1969

31. LEE, A. L.
CUPPLES, A. L.
SCHUBERT, R. J.
SWARTZ, M. L.
An adhesive dental restorative material.
Progr. and Abstr. 48th General session
IADR, 149, 1970

15. CASTAGNOLA, L.
GARBEROGLIO, R.
Der heutige Stand der Verwendbarkeit der Cyanoacrylate in der Zahnheilkunde
Quintess. zahnärztl. Lit., Heft 3, Ref 4791, 173-178, 1973

16. CONTZEN, H.
Der derzeitige Stand der Gewebevereinigung durch klebende Autopolymerisate.
Med. Mitt. Melsungen 42, 7-10, 1968

17. CUETO, E. J.
BUONOCORE, M. G.
Sealing of the pits and fissures with an adhesive resin: Its use in caries prevention.
J. Amer. dent. Ass. 75, 121-128, 1967

18. EAMES, W. B.
Pit and fissure sealants.
J. Ga. dent. Ass. 46, 20-22, 1972
zit. nach Ref. in Zahnärztl. Welt 13, 682, 1973

19. EDEN, G. T.
CRAIG, R. G.
PEYTON, F. A.
Evaluation of a tensile test for direct filling resins.
J. dent. Res. 49, 428-434, 1970

20. EPOXYLITE CORP.
Epoxylite Fissure Sealants
Technical bulletin Nr. 9070, The Epoxylite Corporation, Dent. Div., Juni 19

21. FRANK, R. H.
SOMMERMATER, J.
LACOSTE, J. L.
Essai clinique de prévention de la carie dentaire par scellement des fissures.
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 81, 543-54 1971

22. GALLIGAN, J. D.
SCHWARTZ, A. M.
MINOR, F. W.
Adhesive polyurethan liners for anterior restorations.
J. dent. Res. 47, 629-632, 1968

40. MASUHARA, E. Über die Chemie eines neuen haftfähigen Kunststoff-Füllungsmaterials. Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 620-628, 1969

41. MATSUI, A.
BUONOCORE, M. G.
SARDA, O.
YAMAKI, M. Tissue reactions to Methyl- and Ethyl-α- cyanoacrylate. J. dent. Res. 46, 389, 1967

42. McCUNE, R. J.
CVAR, J. F. Pit and fissure sealants, preliminary results. Progr. and Abstr. 49th General session IADR, 239, 1971

43. MÜHLEMANN, H. R. in "Die Weltwoche", Zürich 14. 6. 1972

44. NEWESELY, H. Zur Noxe durch Conditionieren bei der Schmelzversiegelung. Vortrag bei der Arbeitsgemeinschaft für Grundlagenforschung der DGfZMK, Kiel 11. 1. 1974

45. PANTKE, H.
SCHIENBEIN, H.
SCHMIDT, H. F. M. Schmelzstrukturen bei den Herbivoren Rind und Reh. Dtsche Zahnärztebl. 25, Nr. 12, 472-476, 1971

46. PARKHOUSE, R. C.
WINTER, G. B. A fissure sealant containing methyl-2-cyanoacrylat as a caries preventive agent: A clinical evaluation. Brit. dent. J. 130, Nr. 5, 16-19, 1971

47. PUGNIER, V. A. Cyanoacrylate resins in caries prevention: A two year study. J. Amer. dent. Ass. 84, 829-831, 1972

32. LEE, H. L.
SWARTZ, M. L.
Surface preparation and various adhesive resins.
Adhesion in Biological Systems, hrsg. von R. S. MANLY, Academic Press, New York/London 1970

33. LEE, H. L.
SWARTZ, M. L.
Sealing of developmental pits and fissures. I. In vitro study.
J. dent. Res. 50, 133-140, 1971

34. LENZ, H.
MÜHLEMANN, H. R.
In vitro and in vivo effects of saliva on etched or mechanically marked enamel after certain periods of time.
Helv. Odont. Acta 7, 30-33, 1963

35. LENZ, H.
VIOHL, J.
Werkstoffkundliche Untersuchungen mit einem neuen Kunststoff-Füllungsmaterial.
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 218-224, 1968

36. LENZ, H.
pers. Mitteilung 1972/73

37. LEONARD, F.
et al.
Synthesis and degradation of polyalkyl alpha-cyanoacrylates.
J. appl. Polym. Sci. 10, 259, 1966

38. LEONARD, F.
et al.
α-Cyanoacrylate adhesive bond strengt with proteinaceous and nonproteinaceo substrates.
J. Biomed. Mater. Res. 2, 173-178, 19

39. LICK, R. F.
BRÜCKNER, H.
DIETRICH, F.
Zum nahtlosen Wundverschluß durch Kle Histomorphologische Befunde.
Med. Klin. 62, 321, 1967

7. SCHMEISSNER, H. Chemische und physikalische Eigenschaften der Cyanoacrylate.
Dtsch. zahnärztl. Z. 25, Nr. 9, 907-913, 1970

8. SCHWINDLING, R. REICHERT, P. Über die Verwendungsfähigkeit von Kunststoffklebern in der zahnärztlichen Prothetik.
Dtsch. zahnärztl. Z. 19, 333, 1964

9. SHEYKHOLESLAM, Z. BUONOCORE, M. G. Bonding of resins to phosphoric acid-etched enamel surfaces of permanent and deciduous teeth.
J. dent. Res. 56, 1572-1576, 1972

0. SIEGEL, S. Nonparametric statistics for the behavioral sciences.
McGraw Hill, New York, 1971

1. SMITH, D. C. WILLIAMS, P. D. Method of measuring the adhesion of restorative materials to enamel and dentin.
J. dent. Res. 46, 1275, 1967
Abstracts, Brit. Div.

2. STRICKER, H. Der monomere α - Cyanoacrylsäurebutylester, seine polymerisationskinetische Charakterisierung und die Entwicklung des Präparats zur chirurgischen Wundverklebung.
Arch. Pharm. 300, 289, 1966

3. SVEEN, O. B. HINDING, J. H. Sealants - a milestone in preventive dentistry?
Northwest Dentistry 50, 401-406, 1971

48. REHBERG, H. J.
Composite Filling Materials
Zahnärztl. Mitt. 4, 159-164, 1973

49. REPORT OF COUNCILS AND BUREAUS
Pit and fissure sealants.
Report of Councils and Bureaus.
J. Amer. dent. Ass. 82, 1101-1103, 197

50. RIPA, L. W.
BUONOCORE, M. G.
CUETO, E.
Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention: Report of a two year study.
Progr. and Abstr. 44th General session IADR, 247, 1966

51. RIPA, L. W.
GWINNETT, A. J.
BUONOCORE, M. G.
The "prismless" outer layer of deciduous and permanent enamel.
Arch. Oral Biol. 11, 41-48, 1966

52. RIPA, L. W.
COLE, W. W.
Occlusal sealing and caries prevention Results 12 months after a single application of adhesive resin.
J. dent. Res. 49, 171-173, 1970

53. ROYDHOUSE, R. H.
Prevention of occlusal fissure caries by use of a sealant: A pilot study.
J. dent. Child 35, 253-262, 1968

54. ROYDHOUSE, R. H.
RAMBOSEK, G. M.
Pinhole test for adhesion.
J. dent. Res. 47, 1087-1093, 1968

55. SACHS, L.
Statistische Auswertungsmethoden
2. Aufl., Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1973

56. SCHERING
Merkblatt der Cyanoacrylate.
Schering AG, Berlin, Bergkamen

7. Anhang, Tabellen und Diagramme

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
260	9,3	32,92	am Schmelz
261	18,9	66,90	"
262	17,3	61,24	"
263	13,0	46,02	"
264	33,8	119,65	"
265	23,5	83,19	"
266	--	--	verklemmt
267	7,8	27,61	am Schmelz
268	8,2	29,03	"
269	14,8	52,39	"
n = 9		518,95	
$\bar{x}$ = 57,66 kp/cm^2,	s = $\mp$ 29,77 kp/cm^2		V = 0,515

Tab. 25 Trockenversuch Reinsubstanz M1, Serie 260

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
60	20,3	71,85	am Schmelz
61	11,5	40,71	"
62	20,0	70,80	"
63	12,0	42,48	"
64	34,0	120,35	"
65	30,0	106,19	"
66	54,0	191,15	"
91	19,5	69,03	"
92	18,0	63,72	"
93	55,0	194,69	"
94	26,5	93,81	"
95	43,0	152,21	"
n = 12		1216,99	
$\bar{x}$ = 101,42 kp/cm^2,	s = $\mp$ 53,27 kp/cm^2		V = 0,525

Tab. 26 Trockenversuch Reinsubstanz M2, Serien 60 und 90

64. SWARTZ, M. L.
PHILLIPS, R. W.
A method of measuring the adhesive characteristics of dental cement.
J. Amer. dent. Ass. 50, 172-177, 1955

65. TAKEUCHI, M.
A method of caries prevention by sealing of the pit and fissure with resin adhesive.
J. Oral Hyg. Soc. 16, 155-168, 1966

66. TAKEUCHI, M.
KIZU, T.
SHIMIZU, T.
ETO, M.
AMANO, F.
Sealing of the pit and fissure with resin adhesive.
I. Results of sealing on extracted teet
II. Results of nine months' field work, an investigation of electric conductivity of teeth.
Bull. Tokyo dent. Coll. 7, 50-71, 1966

67. TRÄNKMANN, J.
ROLL, L.
Experimentelle Prüfung von Gewebeklebern auf ihre Anwendbarkeit in der Zahnheilkunde.
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 570-572, 1968

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
270	21,4	75,75	am Schmelz
271	9,4	33,27	"
272	13,7	48,50	"
273	10,6	37,52	"
274	8,3	29,38	"
n = 5		224,42	
$\bar{x}$ = 44,88 kp/cm^2,		s = ± 18,68 kp/cm^2	V = 0,42

Tab. 29 Trockenversuch M1 + Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol, Serie 270

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
290	8,7	30,80	am Schmelz
291	6,4	22,65	"
292	10,4	36,81	"
293	26,7	94,51	"
294	7,5	26,55	"
n = 5		211,32	
$\bar{x}$ = 42,26 kp/cm^2,		s = ± 29,68 kp/cm^2	V = 0,7

Tab. 30 Trockenversuch M2 + Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol, Serie 290

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
230	--	--	vor Abz. gelöst
231	19,3	68,32	am Schmelz
232	9,1	32,21	"
233	17,3	61,24	"
234	3,1	10,97	"
n = 4		172,74	
$\bar{x}$ = 43,19 kp/cm^2,		s = ± 26,56 kp/cm^2	V = 0, 62

Tab. 31 Trockenversuch A + Oberflächenbehandlung mit Propylenglycol, Serie 230

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
71	23,7	83,89	am Schmelz
72	--	--	verklemmt
73	21,0	74,34	am Schmelz
74	22,0	77,88	"
75	65,0	230,09	"
76	18,0	63.72	"
77	46,0	162,83	"
n = 6		692,75	
$\bar{x}$ = 115,46 kp/cm^2,		s = $\bar{+}$ 66,57 kp/cm^2	V = 0,58

Tab. 27 Trockenversuch Reinsubstanz A, Serie 70

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
81	19,0	67,26	am Schmelz
82	27,0	95,58	"
83	31,2	110,44	"
84	--	--	verklemmt
85	62,5	221,24	am Schmelz
86	35,0	124,00	"
n = 5		618,52	
$\bar{x}$ = 123,70 kp/cm^2,		s = $\bar{+}$ 55,56 kp/cm^2	V = 0,45

Tab. 28 Trockenversuch Reinsubstanz M3, Serie 80

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
200	8,5	30,09	am Schmelz
201	13,8	48,85	"
202	--	--	vor Abz. gelöst
203	32,0	113,27	am Schmelz
204	--	--	vor Abz. gelöst
205	14,3	50,62	am Schmelz
206	8,9	31,50	"
207	25,7	90,97	"
208	42,3	149,73	"
209	36,2	128,14	"
n = 8		643,17	
$\bar{x}$ = 80,40 kp/cm^2,		s = $\pm$ 46,42 kp/cm^2	V = 0, 58

Tab. 35 Naßversuch Reinsubstanz M1, Serie 200

Nr.	K_s(kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
160	11,4	40,35	am Schmelz
161	9,1	32,21	"
162	9,3	32,92	"
163	30,0	106,19	"
164	12,0	42,48	"
165	5,0	17,70	"
166	19,0	67,26	"
167	15,8	55,93	"
168	11,2	39,65	"
169	6,5	23,01	"
n = 10		457,70	
$\bar{x}$ = 45,77 kp/cm^2,		s = $\pm$ 25,71 kp/cm^2	V = 0,56

Tab. 36 Naßversuch Reinsubstanz M2, Serie 160

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
280	7,1	25,13	am Schmelz
281	7,4	26,19	"
282	37,0	130,97	"
283	19,2	67,96	"
284	16,0	56,64	"
n = 5		306,89	
$\bar{x}$ = 61,38 kp/cm^2,		s = $\mp$ 43,19 kp/cm^2	V = 0,7

Tab. 32 Trockenversuch M1 + 10 % MMA, Serie 280

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
240	39,2	138,76	am Schmelz
241	10,5	37,17	"
242	8,2	29,03	"
243	21,9	77,52	"
244	13,6	48,14	"
n = 5		330,62	
$\bar{x}$ = 66,12 kp/cm^2,		s = $\mp$ 44,57 kp/cm^2	V = 0,67

Tab. 33 Trockenversuch A + 10 % MMA, Serie 240

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
250	--	--	vor Abr. gelöst
251	21,2	75,04	am Schmelz
252	--	--	keine Verklebung
253	12,2	43,19	am Schmelz
254	--	--	vor Abz. gelöst
n = 2		118,23	
$\bar{x}$ = 59,12 kp/cm^2,		s = $\mp$ 22,52 kp/cm^2	V = 0,38

Tab. 34 Trockenversuch A + 20 % MMA, Serie 250

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
130	5,2	18,41	am Schmelz
131	25,8	91,33	"
132	2,7	9,56	"
133	12,0	42,48	"
134	9,3	32,92	"
n = 5		194,70	
$\bar{x}$ = 38,94 kp/cm^2,		s = $\mp$ 34,86 kp/cm^2	V = 0,9

Tab. 40 Naßversuch A + Propylenglycol, Serie 130

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
220	17,0	60,18	am Schmelz
221	10,3	36,46	"
222	21,5	76,11	"
223	32,1	113,63	"
224	--	--	keine Verklebung
n = 4		286,38	
$\bar{x}$ = 71,60 kp/cm^2,		s = $\mp$ 32,42 kp/cm^2	V = 0,45

Tab. 41 Naßversuch M1 + 10 % MMA, Serie 220

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
190	36,4	128,85	am Schmelz
191	7,2	25,49	"
192	4,3	15,22	"
193	--	--	keine Verklebung
194	--	--	"
n = 3		169,56	
$\bar{x}$ = 56,52 kp/cm^2,		s = $\mp$ 51,14 kp/cm^2	V = 0,9

Tab. 42 Naßversuch M2 + 20 % MMA, Serie 190

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
120	11,5	40,71	am Schmelz
121	21,4	75,75	"
122	8,3	29,38	"
123	15,0	53,10	"
124	4,5	15,93	"
125	12,2	43,19	"
126	11,7	41,42	"
127	24,0	84,96	"
128	3,6	12,74	"
129	4,8	16,99	"
n = 10		414,17	
$\bar{x}$ = 41,42 kp/cm^2,		s = $\bar{+}$ 24,56 kp/cm^2	V = 0,59

Tab. 37 Naßversuch Reinsubstanz A, Serie 120

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
210	7,0	24,78	am Schmelz
211	6,6	23,36	"
212	8,7	30,80	"
213	19,1	67,61	"
214	15,6	55,22	"
n = 5		201,77	
$\bar{x}$ = 40,35 kp/cm^2,		s = $\bar{+}$ 19,91 kp/cm^2	V = 0,49

Tab. 38 Naßversuch M1 + Propylenglycol, Serie 210

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
170	6,8	24,07	am Schmelz
171	11,7	41,42	"
172	8,7	30,80	"
173	9,7	34,34	"
174	5,1	18,05	"
n = 5		148,68	
$\bar{x}$ = 29,74 kp/cm^2,		s = $\bar{+}$ 9,05 kp/cm^2	V = 0, 33

Tab. 39 Naßversuch M2 + Propylenglycol, Serie 170

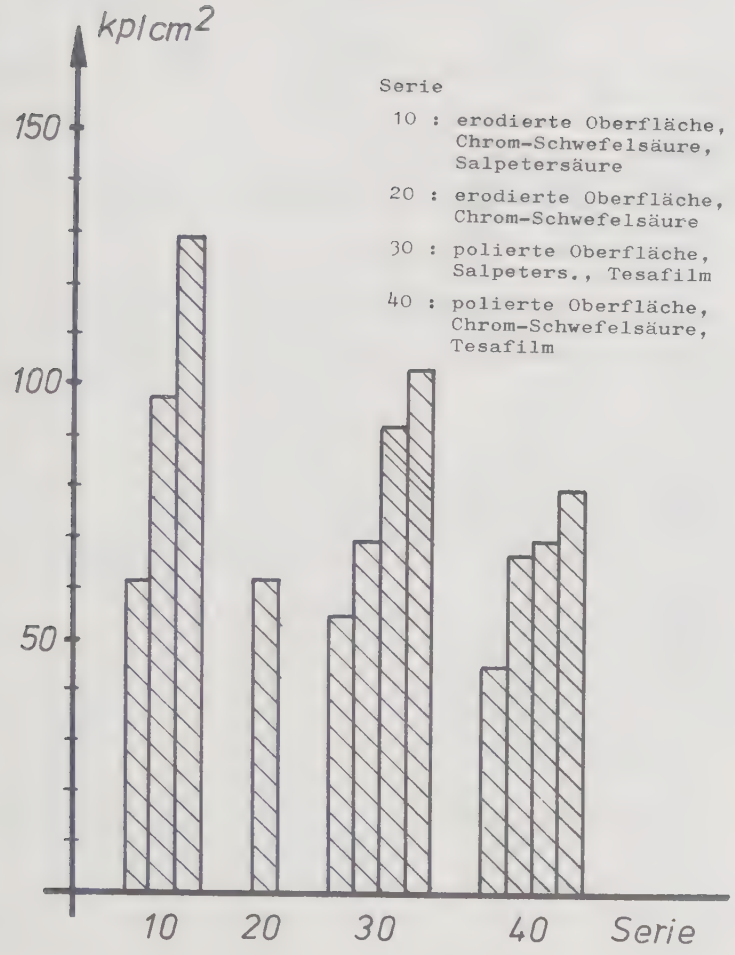


Abb. 10 Messung der Haftfestigkeit bei verschiedenartiger Oberflächenbehandlung der Stifte. Verklebung mit Allyl-CASE. Darstellung der Einzelmessungen

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
140	6,5	23,01	am Schmelz
141	1,8	6,37	"
142	4,9	17,35	"
143	4,3	15,22	"
144	2,7	9,56	"
n = 5		71,51	
$\bar{x}$ = 14,30 kp/cm^2,		s = $\pm$ 6,6 kp/cm^2	V = 0,46

Tab. 43 Naßversuch A + 10 % MMA, Serie 140

Nr.	K_s (kp)	F (kp/cm^2)	Abriß
150	5,1	18,05	am Schmelz
151	6,5	23,01	"
152	3,4	12,04	"
153	4,7	16,64	"
154	3,4	12,04	"
n = 5		81,78	
$\bar{x}$ = 16,36 kp/cm^2,		s = $\pm$ 4,6 kp/cm^2	V = 0,28

Tab. 44 Naßversuch A + 20 % MMA, Serie 150

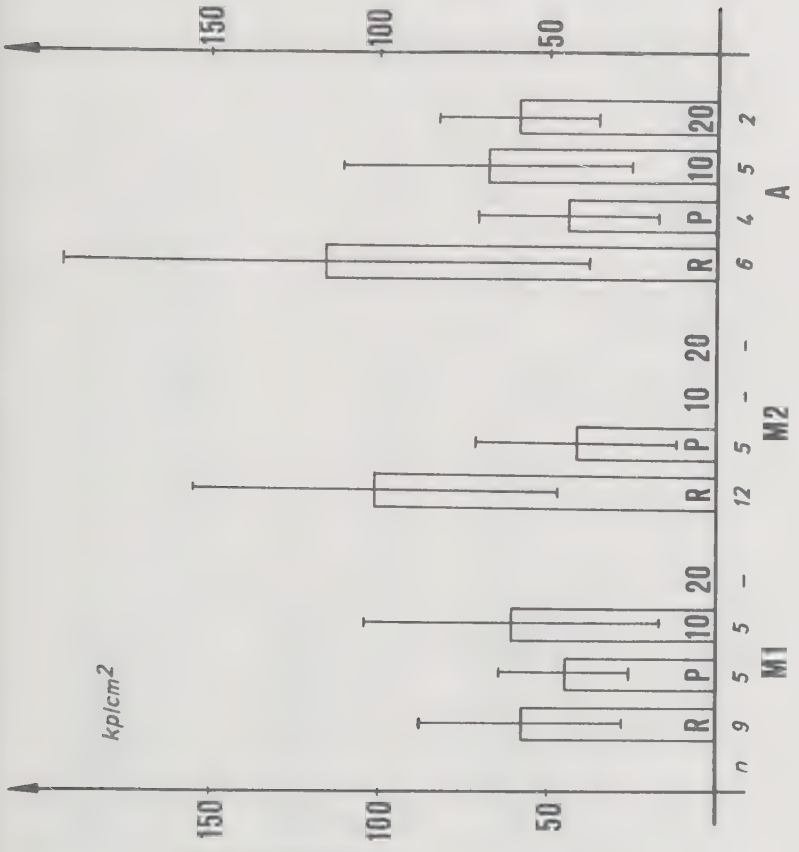


Abb. 12 Abzug nach 24 Stunden Trockenlagerung. Haftfestigkeit der Substanzen M1, M2 und A nach Behandlung der Zähne mit Propylenglycol (P), bzw. Zusatz von 10 % MMA (10) und 20 % MMA (20) zum Cyanoacrylat. Mittelwerte und Standardabweichungen.

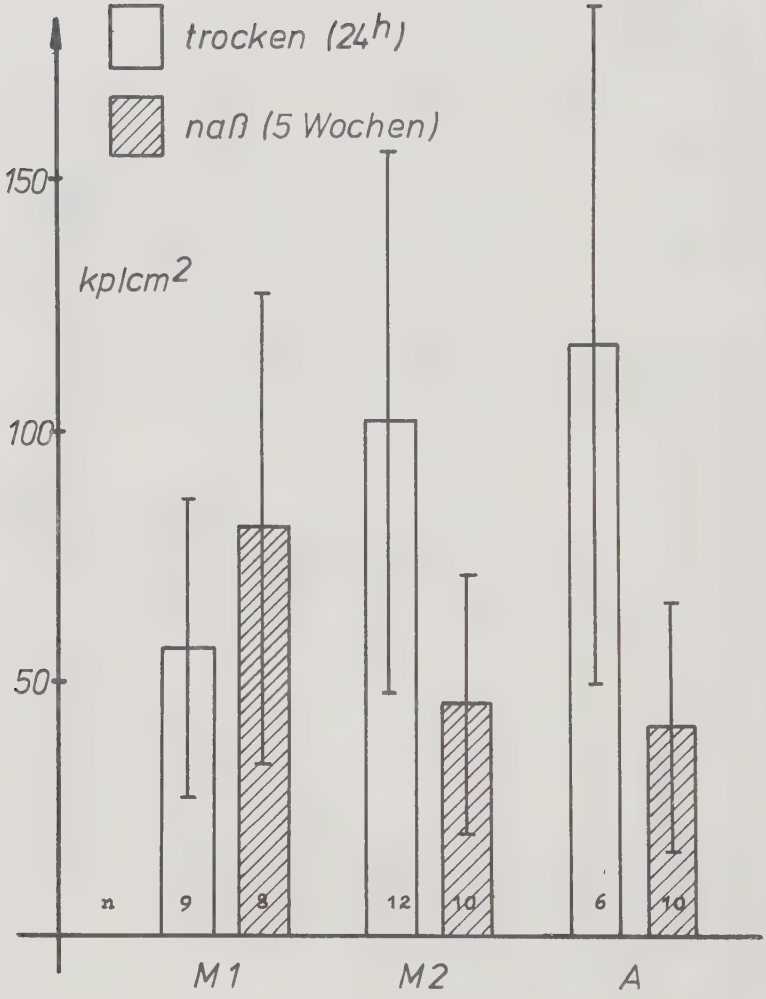


Abb. 11 Haftfestigkeit der Reinsubstanzen M1, M2 und A bei 24 Stunden Trockenlagerung und 5 wöchiger Lagerung in Wasser. Darstellung der Mittelwerte und der Standardabweichung.

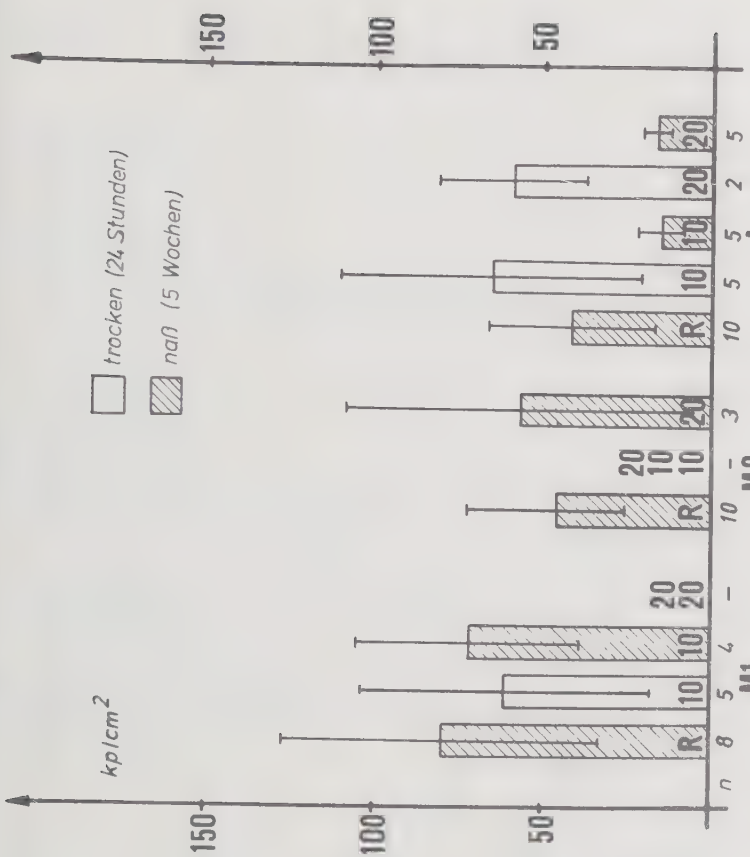


Abb. 14 Haftfestigkeit der Reinsubstanzen M1, M2 und A (R) und der Substanzen nach Zusatz von 10 % MMA (10) und 20 % MMA (20). Mittelwerte und Standardabweichg.

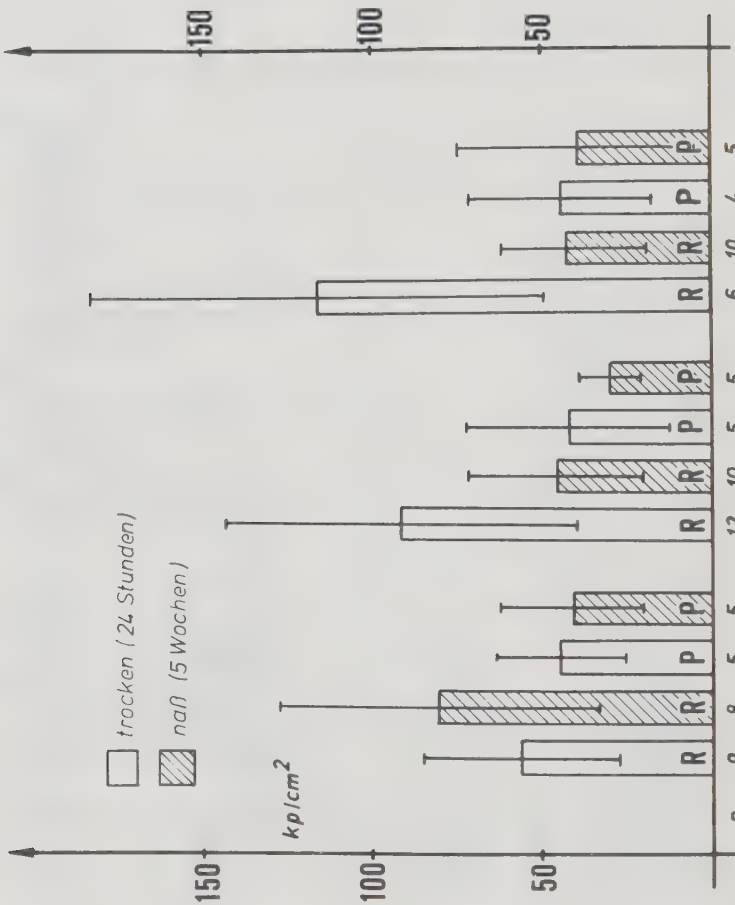


Abb. 13 Haftfestigkeit der Reinsubstanzen M1, M2 und A (R) nach Behandlung des Zahnes mit Propylenglycol (P). Darstellung der Mittelwerte und der Standardabweichung.

Ich danke den Herren Professoren an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der Freien Universität Berlin, LENZ und VIOHL, für ihre Anregung und Hilfe. Außerdem gilt mein Dank Herrn Prof. LAUDAHN von der Firma Schering AG, Berlin, für die Unterstützung meiner Arbeit mit Literatur und Material. Für wichtige grundlegende Auskünfte danke ich den Herren Professoren NEWESELY, Zahnklinik der FU Berlin, PASTUSKA von der Bundesanstalt für Materialprüfung und FUCHS vom Institut für Medizinische Statistik der Freien Universität Berlin.

Lebenslauf

Am 30. Dezember 1944 wurde ich in Wuppertal als erstes Kind der Eheleute Fritz und Elfriede Kessler geboren. Nach Besuch der Volksschule, einer Realschule und des Aufbaugymnasiums in Wuppertal-Barmen, bestand ich im März 1966 das Abitur. Wegen der Zulassungsbeschränkung studierte ich zuerst ein Semester Veterinärmedizin in Berlin. Vom Wintersemester 1966 an konnte ich Zahnmedizin an der FU Berlin studieren. Die naturwissenschaftliche Vorprüfung bestand ich 1967, die zahnärztliche Vorprüfung 1969. Die zahnärztliche Prüfung bestand ich am 13. 1. 1972 und erhielt die Bestallung als Zahnarzt am 26. 1. 1972.

Seit März 1972 arbeite ich in verschiedenen Berliner Praxen als zahnärztlicher Assistent.

Ich bin verheiratet und habe eine 3jährige Tochter.